

Strukturchemie von Kupfer(I)- und Silber(I)-Komplexen mit Triisopropylphosphansulfid-, -selenid- und -tellurid-Liganden

Von der Fakultät für Lebenswissenschaften
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina
zu Braunschweig

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

genehmigte

D i s s e r t a t i o n

von

Constantin Gabriel Daniliuc

aus Câmpulung-Moldovenesc, Rumänien

1. Referent:	Prof. Dr. Wolf-Walther du Mont
2. Referent:	Prof. Dr. Peter George Jones
eingereicht am:	12.12.2007
mündliche Prüfung (Disputation) am:	18.02.2008

Druckjahr 2008

Vorveröffentlichungen der Dissertation

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Fakultät für Lebenswissenschaften, vertreten durch den Mentor der Arbeit, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

Publikationen

1. C. Daniliuc, C. Druckenbrodt, C. Hrib, F. Ruthe, A. Blachette, P. G. Jones, W.-W. du Mont, *Chem. Commun.*, **2007**, 2060-2062.

Tagungsbeiträge

1. C. Daniliuc, W.-W. du Mont, C. Druckenbrodt: Silber(I)-Komplexe von *i*Pr₃PS, *i*Pr₃PSe und *i*Pr₃PTe: zur Rolle des Gegenions. (Poster, S. 31-Abstrakt) 8. Norddeutsches Doktorandentreffen des anorganisch-chemischen Institute 29./30. September 2005, Rostock.
2. C. Daniliuc, W.-W. du Mont: Silber(I)-Komplexe von *i*Pr₃PSe: zur Rolle des Gegenions. (Poster) 2. Braunschweiger Jungchemikertag 19 Oktober 2005, Braunschweig.
3. C. Daniliuc, C. Druckenbrodt, W.-W. du Mont: Silver(I) Complexes with Triisopropylphosphane Chalcogenide Ligands. (Vortrag) 3. Doktoranden-seminar Phosphorchemie 13./14. März 2006, Leipzig.
4. C. Daniliuc, W.-W. du Mont, C. Druckenbrodt: Silver(I) Complexes with Triisopropylphosphan Chalcogenide Ligands: Molecular, Ionic and Supramolekular Structures Alternatives. (Poster P075) 13. Vortragstagung der Wöhler-Vereinigung für Anorganische Chemie 18./19. September 2006, Aachen.

5. C. Daniliuc, W.-W. du Mont, C. Druckenbrodt: *i*Pr₃PSe and *i*Pr₃PTe Complexes of Silver(I). (Poster) 10th International Conference on the Chemistry of Selenium and Tellurium, ICCST-10, 22-27 Juni 2007, Lodz, Poland.
6. C. Daniliuc, W.-W. du Mont, C. Druckenbrodt: Phosphane Chalcogenide Complexes of Silver(I): Molecular and Supramolecular Structures. (Vortrag) 10th Northern-German Doctoral Student Colloquium of Inorganic Chemistry 26./27. September 2007, Bremen.
7. C. Daniliuc, C. Druckenbrodt, W.-W. du Mont: Silber(I)-Komplexe mit Phosphanchalkogenid-Liganden: Molekulare und Supramolekulare Strukturen. (Vortrag) 4. Braunschweiger Jungchemikertag 16. Oktober 2007, Braunschweig.

Meiner Familie

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Oktober 2003 bis Dezember 2007 am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Carolo-Wilhemina zu Braunschweig unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Wolf-Walther du Mont.

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt meinem Mentor, Herrn Prof. Dr. Wolf-Walther du Mont, für seine stete Bereitschaft zur klärenden Diskussion, seine Anregungen und sein unermüdliches Interesse an meinem Forschungsgebiet. Durch die exzellenten Arbeitsbedingungen und die großzügig zur Verfügung gestellten Mittel wurde diese Arbeit ermöglicht.

Herrn Prof. Dr. Peter G. Jones danke ich für seine Geduld, seine Diskussionsbereitschaft und Hilfe bei der Lösung der Strukturen. Weiterhin bedanke ich mich bei Dr. Cristian Hrib für die Anfertigung der Röntgenstrukturanalysen und Herrn A. Weinkauf für seine Hilfe bei Problemen mit dem Diffraktometer.

Herrn Prof. Ernst gilt mein Dank für die Anfertigung der Spektrenanalysen. Zudem danke ich Frau P. Holber-Schultz, Frau I. Rübesamen und Frau D. Deuse für die Aufnahme zahlreicher NMR-Spektren.

Allen weiteren Mitgliedern der zentralen Einrichtungen des Institutes für Anorganische und Analytische Chemie der TU Braunschweig, namentlich Frau G. Kraft und Frau M. Monien (Elementaranalyse), Frau D. Döring, Herrn Dr. U. Papke und Herrn Dr. H. M. Schiebel (Massenspektrometrie), den Herren W. Küsterman und H. Schröpfer (glastechnische Werkstatt), den Herren B. Heinemann und J. Gebhardt (feinmechanische Werkstatt), Herrn I. Kurz (Glasgerätelager), den Herren T. Kaschner, R. Gruß, M. Kruse und K. H. Matthias (ZLChem) und Frau I. Kossebau, Frau U. Badke, Frau M. Miehe und Frau B. Junge (Sekretariat) danke ich für ihre Bemühungen.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Woollins und seinen Arbeitskreismitgliedern (Institut of Inorganic Chemistry, St. Andrews, Scotland) für die sehr gute Zusammenarbeit. Ich danke Herrn Prof. Dr. F. A. Devillanova und Herrn Prof. Dr. V. Lippolis sowie ihren

Arbeitskreismitgliedern (Dipartimento di Chimica Inorganica ed Analitica, Cagliari, Italien) für die Anfertigung der in dieser Arbeit vorgestellten Raman-Spektren.

Zudem gilt allen ehemaligen und jetzigen Mitarbeitern sowie meinen Kollegen - vor allem Dr. Reiner Bartsch, Antje Riecke, Nora Geißler, Cristian Hrib, Delia Bugnariu, Rafael Guerrero, Cristina Mitrofan, Sascha Kollmann, Roxana Bârzoï, Christine Goers, Dana Lungu, Emma Seppälä, Ioana Cartis, Thorsten Gust, Cathleen Wismach, Matthias Freytag, Frank Ruthe, Christian Druckenbrodt, Christoph Wölper und Eva-Maria Zerbe – mein Dank für den Spaß sowohl während als auch nach der Arbeit.

Herrn Dr. I. Neda danke ich für meinen Anfang im Institut.

Schließlich gilt ein besonderer Dank meine Freundin Andreea Lepădatu dafür, dass sie mir jederzeit zur Seite stand und mich stets verständnisvoll unterstützte.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung und Aufgabenstellung	1
1.1 Eigenschaften von Phosphanchalkogenid-Liganden	1
1.2 Münzmetall(I)-Komplexe mit Phosphanchalkogenid-Liganden	2
1.3 Donorfähigkeit des Phosphanchalkogenid-Liganden gegenüber Halogenen	4
1.4 Aufgabenstellung	6
2 Theoretisches Teil	8
2.1 Grundlagen der Röntgenstrukturanalyse	9
2.2 Grundlagen der Kernresonanzspektroskopie	15
3 Diskussion der Ergebnisse	19
3.1 Untersuchung von Silber(I)-Komplexen mit Triisopropylphosphansulfid-Liganden (1)	19
3.1.1 Untersuchung von Komplexen der Zusammensetzung 1:1	20
3.1.1.1 Umsetzung von Triisopropylphosphansulfid mit Silber(I)dimesylamid	20
3.1.1.2 Umsetzung von Triisopropylphosphansulfid mit Silber(I)chlorid	24
3.1.2 Untersuchung zur Mehrfachkoordinierung des Ag(I)-Ions durch Triisopropylphosphansulfid-Liganden	27
3.1.2.1 2:1-Umsetzung von Triisopropylphosphansulfid mit Silber(I)dimesylamid	27
3.1.2.2 2:1-Umsetzung von Triisopropylphosphansulfid mit Silber(I)-hexafluoroantimonat	31
3.1.2.3 3:1-Umsetzung von Triisopropylphosphansulfid mit Silber(I)dimesylamid	34
3.1.2.4 3:1-Umsetzung von Triisopropylphosphansulfid mit Silber(I)-hexafluoroantimonat	35
3.2 Untersuchung von Komplexen von Kupfer(I)halogeniden mit Triisopropylphosphansulfid	38
3.2.1 1:1-Umsetzung von Triisopropylphosphansulfid mit Kupfer(I)chlorid	39
3.2.2 1:1-Umsetzung von Triisopropylphosphansulfid mit Kupfer(I)bromid	42
3.2.3 1:1-Umsetzung von Triisopropylphosphansulfid mit Kupfer(I)iodid	44
3.2.4 2:1-Umsetzung von Triisopropylphosphansulfid mit Kupfer(I)halogeniden	45
3.3 Untersuchung von Triisopropylphosphanselenid-silber(I)-Komplexen	48
3.3.1 Untersuchung von Komplexen im Verhältnis 1:1	49

3.3.1.1 Umsetzung von Triisopropylphosphanselenid mit Silber(I)dimesylamid	49
3.3.1.2 Umsetzung von Triisopropylphosphanselenid mit Silber(I)halogeniden und Silber(I)hexafluoroantimonat.....	51
3.3.2 Untersuchungen zur Mehrfachkoordinierung des Ag(I)-Ions mit Triisopropylphosphanselenid	53
3.3.2.1 2:1-Umsetzung von Triisopropylphosphanselenid mit Silber(I)dimesylamid und Silber(I)hexafluoroantimonat.....	53
3.3.2.2 3:1-Umsetzung von Triisopropylphosphanselenid mit Silber(I)dimesylamid	57
3.3.2.3 3:1-Umsetzung von Triisopropylphosphanselenid mit Silber(I)- hexafluoroantimonat	62
3.3.2.4 Tris-(triisopropylphosphanselenid)-silber(I)pentafluorosilikat (23).....	64
3.4 Untersuchung von Kupfer(I)-Komplexen mit Triisopropylphosphanselenid- Liganden.....	67
3.4.1 Untersuchung von Komplexen im Verhältnis 1:1	68
3.4.1.1 Umsetzung von Triisopropylphosphanselenid mit Kupfer(I)chlorid.....	68
3.4.1.2 Umsetzung von Triisopropylphosphanselenid mit Kupfer(I)bromid und Kupfer(I)iodid.....	72
3.4.2 2:1-Umsetzung von Triisopropylphosphanselenid mit Kupfer(I)halogeniden.	73
3.5 Untersuchung von Silber(I)-Komplexen mit Triisopropylphosphantellurid als Ligand	78
3.5.1 Untersuchung von Komplexen im Verhältnis 1:1	79
3.5.1.1 Umsetzung von Triisopropylphosphantellurid mit Silber(I)dimesylamid und Silber(I)hexafluoroantimonat.....	79
3.5.2 Untersuchung zur Mehrfachkoordinierung des Ag(I)-Ions durch Triisopropylphosphantellurid-Liganden.....	81
3.5.2.1 2:1-Umsetzung von Triisopropylphosphantellurid mit Silber(I)dimesylamid und Silber(I)hexafluoroantimonat	81
3.5.2.2 3:1-Umsetzung von Triisopropylphosphantellurid mit Silber(I)dimesylamid und Silber(I)hexafluoroantimonat.....	84
3.5.3 Untersuchung von Triisopropylphosphantellurid-silber(I)halogenid- Komplexen.....	90
3.6 Umsetzung von Trialkylphosphantelluriden mit Kupfer(I)halogeniden	97
3.7 Untersuchungen über die Reaktivität von Diisopropyliodophosphanselenid	

als Ligand	101
3.7.1 Umsetzung von Diisopropylidodiphosphanselenid mit Silber(I)dimesylamid	104
3.7.2 Umsetzung von Diisopropylchlorophosphanselenid mit Silber(I)dimesylamid und Silber(I)hexafluoroantimonat.....	106
3.8 Umsetzung von Diisopropylidodiphosphan mit Silber(I)dimesylamid	108
3.8.1 Umsetzung in Acetonitril	108
3.8.2 Umsetzung in Dichlormethan.....	113
3.9 Umsetzung von Trimethylsilyldi-<i>tert</i>-butylphosphan mit Selen	116
3.10 Halogenierung von Monophosphanseleniden	118
3.10.1 1:1-Umsetzung von <i>tert</i> -Butyldiisopropylphosphanselenid mit Iod.....	118
3.10.2 Umsetzung von <i>tert</i> -Butyldiisopropylphosphanselenid mit einem Überschuss an Iod	123
4 Zusammenfassung	128
5 Experimenteller Teil	137
5.1 Ausgangs- und bekannte Verbindungen	141
5.1.1 Darstellung von Triisopropylphosphansulfid (1)	141
5.1.2 Darstellung von Triisopropylphosphanselenid (16).....	141
5.1.3 Darstellung von Triisopropylphosphantellurid (30).....	142
5.2 Eigene Umsetzungen und Synthesen	142
5.2.1 Umsetzungen von Phosphanchalkogeniden mit Silberdimesylamid	142
5.2.1.1 Darstellung von Triisopropylphosphansulfid-silberdimesylamid (3)	142
5.2.1.2 Darstellung von Bis-(triisopropylphosphansulfid)-silberdimesylamid (5).....	143
5.2.1.3 Darstellung von Tris-(triisopropylphosphansulfid)-silberdimesylamid (8).....	143
5.2.1.4 Darstellung von Triisopropylphosphanselenid-silberdimesylamid (17) .	144
5.2.1.5 Darstellung von Bis-(triisopropylphosphanselenid)-silberdimesylamid (19)	145
5.2.1.6 Darstellung von Tris-(triisopropylphosphanselenid)-silberdimesylamid (21)	145
5.2.1.7 Darstellung von Triisopropylphosphantellurid-silberdimesylamid (31) .	146
5.2.1.8 Darstellung von Bis-(triisopropylphosphantellurid)-silberdimesylamid (33)	147
5.2.1.9 Darstellung von Tris-(triisopropylphosphantellurid)-	

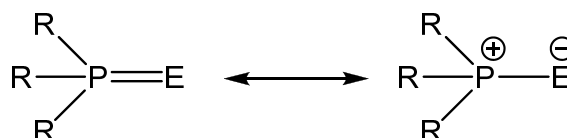
silberdimesylamid (35)	148
5.2.2 Umsetzungen von Phosphanchalkogeniden mit Silberhexafluoroantimonat .	149
5.2.2.1 Umsetzung von Triisopropylphosphansulfid mit Silberhexafluoroantimonat (7)	149
5.2.2.2 Darstellung von Bis-(triisopropylphosphansulfid)-silberhexafluoroantimonat (6).....	149
5.2.2.3 Darstellung von Tris-(triisopropylphosphansulfid)-silberhexafluoroantimonat (9).....	150
5.2.2.4 Darstellung von Triisopropylphosphanselenid-silberhexafluoroantimonat (18).....	151
5.2.2.5 Darstellung von Bis-(triisopropylphosphanselenid)-silberhexafluoroantimonat (20).....	152
5.2.2.6 Darstellung von Tris-(triisopropylphosphanselenid)-silberhexafluoroantimonat (22).....	152
5.2.2.7 Darstellung von Triisopropylphosphantellurid-silberhexafluoroantimonat (32).....	153
5.2.2.8 Darstellung von Bis-(triisopropylphosphantellurid)-silberhexafluoroantimonat (34).....	154
5.2.2.9 Darstellung von Tris-(triisopropylphosphantellurid)-silberhexafluoroantimonat (36).....	155
5.2.3 Umsetzungen von Trialkylphosphanchalkogenid mit Silberhalogeniden	156
5.2.3.1 Darstellung von Triisopropylphosphansulfid-silberchlorid (4)	156
5.2.3.2 Darstellung von Triisopropylphosphantellurid-silberchlorid (41).....	156
5.2.3.3 Darstellung von Triisopropylphosphantellurid-silberbromid (39).....	157
5.2.3.4 Darstellung von Triisopropylphosphantellurid-silberiodid (37).....	157
5.2.4 Umsetzungen von Phosphanchalkogenid-Liganden mit Kupfer(I)-halogeniden.....	158
5.2.4.1 Darstellung von Triisopropylphosphansulfid-kupferchlorid (10).....	158
5.2.4.2 Darstellung von Bis(triisopropylphosphansulfid)-kupferchlorid (13)	159
5.2.4.3 Darstellung von Triisopropylphosphansulfid-kupferbromid (11).....	160
5.2.4.4 Darstellung von Bis(triisopropylphosphansulfid)-kupferbromid (14)....	160
5.2.4.5 Umsetzung von Triisopropylphosphansulfid mit Kupfer(I)iodid (12) ...	161
5.2.4.6 Darstellung von Bis(triisopropylphosphansulfid)-kupferiodid (15)	162
5.2.4.7 Darstellung von Triisopropylphosphanselenid-kupferchlorid (24).....	162

5.2.4.8 Darstellung von Bis(triisopropylphosphanselenid)-kupferchlorid (27) ..	163
5.2.4.9 Darstellung von Triisopropylphosphanselenid-kupferbromid (25).....	164
5.2.4.10 Darstellung von Bis(triisopropylphosphanselenid)-kupferbromid (28)	165
5.2.4.11 Darstellung von Triisopropylphosphanselenid-kupferiodid (26)	165
5.2.4.12 Darstellung von Bis(triisopropylphosphanselenid)-kupferiodid (29) ...	166
5.2.4.13 Umsetzung von tert-Butyl-diisopropylphosphantellurid mit Kupferbromid	166
5.2.5 Umsetzungen von R ₂ XP- und R ₂ XPSe-Verbindungen mit Silber(I)-Salzen ..	167
5.2.5.1 Umsetzung von Diisopropylidophosphan mit Silberdimesylamid im Acetonitril.....	167
5.2.5.2 Umsetzung von Diisopropylidophosphan mit Silberdimesylamid im Dichlormethan	167
5.2.5.3 Umsetzung von Diisopropylidophosphan mit Silberiodid im Dichlormethan	168
5.2.5.4 Darstellung von Diisopropylidophosphanselenid (48).....	168
5.2.5.5 Umsetzung von Diisopropylidophosphanselenid mit Silberdimesylamid.....	169
5.2.5.6 Darstellung von Diisopropylchlorophosphanselenid (50).....	169
5.2.5.7 Umsetzung von Diisopropylchlorophosphanselenid mit Silberdimesylamid.....	170
5.2.5.8 Umsetzung von Di-tert-butylchlorophosphan mit Selen.....	170
5.2.5.9 Umsetzung von Di-tert-butyltrimethylsilylphosphan mit Selen	170
5.2.5.10 Umsetzung von Di-tert-butyltrimethylsilylphosphan mit Selen und Silberdimesylamid.....	171
5.2.6 Eigene Umsetzungen und Synthesen zur Halogenierung von Trialkylphosphanseleniden.....	171
5.2.6.1 Umsetzung von tert-Butyldiisopropylphosphanselenid mit Iod.....	171
5.2.6.2 Umsetzung von tert-Butyldiisopropylphosphanselenid mit Iod-Überschuss	172
6 Verzeichnisse und Tabelle.....	174
6.1 Verzeichnis der nummerierten Verbindungen	174
6.2 Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen	176
6.3 Kristallographische Daten.....	177
6.4 Literaturverzeichnis	236

1 Einleitung und Aufgabenstellung

1.1 Eigenschaften von Phosphanchalkogenid-Liganden

Die Bildung von Phosphanchalkogeniden erfolgt über eine Oxidation des Phosphoratoms P^{III} in Phosphanverbindungen zur entsprechenden P^V -Species mit elementaren Chalkogenen (S, Se und Te) ^[1]. Dabei bildet sich zwischen dem Phosphor- und dem Chalkogenatom eine Bindung aus, die neben der oftmals gebrauchten Darstellung mit einer Phosphor-Chalkogen-Doppelbindung auch durch eine ylidische Grenzstruktur formuliert werden kann.



Schema 1.1 Grenzstrukturen für $R_3P=E$ (R z.B. Aryl, Alkyl; E = S, Se, Te).

Die dargestellte Ylid-Form verdeutlicht gut die Lewis-basischen Eigenschaften dieser Spezies. Phosphanchalkogenide besitzen Donorfähigkeiten am nukleophilen Chalkogenatom E und können somit zur Koordinierung von Metallzentren benutzt werden. Auch in Anwesenheit von anderen elektrophilen Verbindungen (z. B. Halogenmolekülen) weisen die Phosphanchalkogenide gute Donoreigenschaften auf ^{[2], [3]}.

D. W. Meek et al. haben experimentelle Untersuchungen über die P-E-Bindungsordnung in Phosphanchalkogeniden durchgeführt. Durch die Bestimmung des Dipolmomentes fanden sie vom Schwefel zum Tellur eine Zunahme des dativen Charakters der Bindung in der Chalkogengruppe ^[4].

Mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse konnte die Phosphor-Chalkogen-Bindungslänge mit einer größeren Genauigkeit bestimmt werden. Im Vergleich zu den formalen Bindungslängen (P-E-Einfach- und Doppelbindung), die aus der Summe der Kovalenzradien von Pauling berechnet sind ^[5], wird in der Reihe von P-E-Bindungen (P-S, P-Se, P-Te) innerhalb der Chalkogengruppe ein Abnehmen des Mehrfachbindungscharakters beobachtet. Während die Bindungslänge im Phosphanoxid einer formalen Dreifachbindung entspricht (143 pm), lassen sich die Bindungslängen in

Phosphansulfid und Phosphanselenid gut mit einer P-E-Doppelbindung beschreiben. Der Bindungsabstand P-Te im Phosphantellurid ist stark aufgeweitet und entspricht nur einem theoretischen Bindungsgrad von 1.5.

Während die Phosphanoxide ^[6, 7], Phosphansulfide und Phosphanselenide weit verbreitete Liganden in der Koordinationschemie sind, gibt es nur wenige Beispiele für die Koordination von Phosphantellurid-Liganden an Metallzentren ^[8, 9]. Die ersten Publikationen eines Phosphansulfidkomplexes wurden gleichzeitig mit der ersten Publikation eines Phosphanselenidkomplexes veröffentlicht. Dabei handelt es sich um $(\text{Ph}_3\text{PS})_2\text{PdCl}_2$ und $(\text{Ph}_3\text{PSe})_2\text{PdCl}_2$ Komplexe ^[10]. Dieser Veröffentlichung folgte in kurzer Zeit die Darstellung von Trialkyl-phosphansulfidkomplexen mit Cu(I), Cd(II), Hg(II) und Zn(II) Metallzentren ^[11].

Nach dem Pearson-Konzept der harten und weichen Säuren und Basen sind Phosphantelluride weiche Lewisbasen (Klasse **b**) und auf Grund des stärkeren Dipolcharakters der P-Te-Bindung sollten sie bessere Liganden für die weichen Lewissäuren (Klasse **b**) im Vergleich zu anderen Phosphanchalkogeniden sein ^[12]. Die Beobachtung, dass in der Literatur sehr wenige Komplexe mit Phosphantelluridliganden zu finden sind, steht im Gegensatz zu den theoretischen Vermutungen über bessere Donoreigenschaften von Phosphantelluriden. Eine Begründung für diese sehr geringe Zahl von Phosphantelluridkomplexen ist, dass diese Komplexe eine sehr geringe Stabilität in Anwesenheit von Lewissäuren aufweisen. Es folgt eine schnelle Tellurextrusion ^[13], so dass Phosphantelluride auch als Tellurquelle eingesetzt werden können ^[14, 15, 16].

1.2 Münzmetall(I)-Komplexe mit Phosphanchalcogenid-Liganden

Als Münzmetalle werden die Elemente der Gruppe 11 des Periodensystems (PSE) Kupfer, Silber und Gold bezeichnet, da sie wegen ihrer Beständigkeit gegenüber Korrosion schon seit alters her zur Herstellung von Geldmünzen dienen ^[17]. Der Name von *Kupfer* und das Symbol *Cu* leitet sich ab von *aes cyprium* (später cuprum), da die Römer ihr Kupfer anfangs von der Insel Zypern bezogen haben. Auch für Silber und Gold sind die chemischen Symbole aus dem Lateinischen abgeleitet: Ag von *argentum* (glänzend) und Au von *aurum* (aurora = „Morgenröte“). Die Namen *Silber* und *Gold* sind aber angelsächsischen Ursprungs.

Neben seiner Verwendung als Material für Münzen und Schmuck wird Kupfer bei der Herstellung von elektrischen Leitern (Kabel und Leitungen) und wegen seiner guten thermischen Leitfähigkeit als Wärmeleiter benutzt. Silber wurde schon früh in der

Photographie verwendet, während Gold in der Elektronikindustrie und für Hitzeisolationstechnik eingesetzt wird.

In biologischen Systemen spielen Cu(I)-Dimere eine wichtige Rolle als Sauerstoffträger in Proteinen (z. B. Hämoglobin) oder als Sauerstoffbinder in der Endoxidase^[18].

Aufgrund der Valenzelektronenkonfiguration der Münzmetalle [Ar] 4s¹ 3d¹⁰ (Cu); [Kr] 5s¹ 4d¹⁰ (Ag); [Xe] 6s¹ 4f¹⁴ 5d¹⁰ (Au) lässt sich bei allen Münzmetallen die Oxidationszahl +I (d¹⁰) beobachten. Die Stabilität von Münzmetallen in der Oxidationsstufe +I ist unterschiedlich, insbesondere in wässriger Lösung. Während in wässriger Lösung Ag(I)-Ionen beständig sind, unterliegen wasserlösliche Cu(I)- und Au(I)-Verbindungen (z. B. [Au(CN)₂]⁻) Disproportionierung (zu Cu(II) und elementarem Cu(0), bzw. Au(III) und elementarem Au (0)). Die Komplexchemie der Münzmetalle Kupfer, Silber und Gold mit der Oxidationszahl +I ist sehr ausführlich untersucht worden. Die häufigsten Koordinationzahlen sind für diese Verbindungen zwei (lineare Strukturen), drei (trigonal-planare Strukturen) und vier (tetraedrische Strukturen), sehr selten können aber auch höhere Koordinationszahlen auftreten^[19a, 19b].

Nach dem „Hart-Weich“ oder „a-b“ Konzept sind Silber und Gold Elemente der Klasse **b**, während bei Kupfer die Oxidationszahl eine entscheidende Rolle spielt. Kupfer (II) wird als Metall der Klasse **a** betrachtet, während Kupfer (I) als Metall der Klasse **b** angegeben wird^[20].

Pearson hat die Lewissäuren und -basen in harte und weiche Säuren bzw. Basen eingeteilt. Die stabilsten Bindungen werden zwischen hart und hart, bzw. weich und weich ausgebildet^[12]. Alle Münzmetalle mit der Oxidationszahl +I werden als weiche Lewissäuren klassifiziert.

Komplexe der Münzmetalle(I) mit Phosphanchalkogenliganden, insbesondere schwefel- und selenhaltigen Verbindungen, sind in der Literatur häufig beschrieben. Kupfer(I)- und Silber(I)- Komplexe mit zweizähligen schwefelhaltigen Liganden wurden Anfang der 1960er Jahre bereits publiziert^[11, 21, 22], während Komplexe mit einzähligen Phosphansulfid-^[23] und Phosphanselenidliganden später veröffentlicht wurden^[24, 25, 26, 27]. Gold(I)-Komplexe mit Phosphansulfid-^[28] und Phosphanselenidliganden^[29, 30a, 30b, 30c, 31] sind auch lange Zeit bekannt.

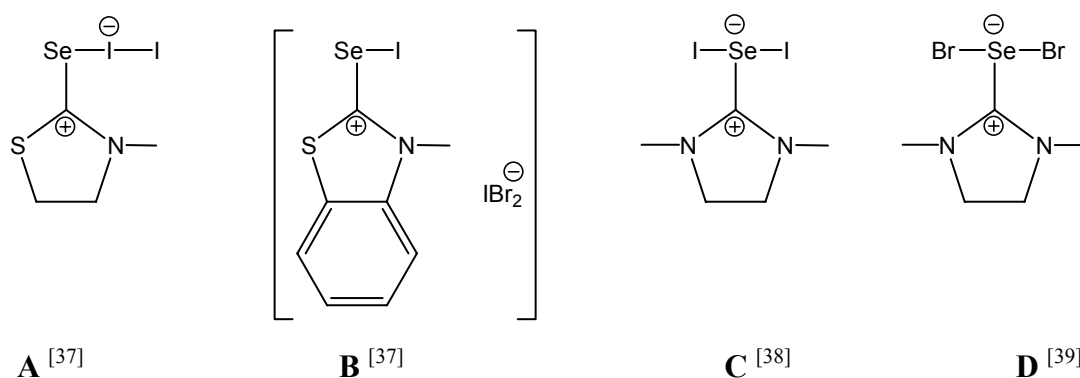
Wie schon bereits im *Kap.1.1* erwähnt wurde, wurden Komplexe mit Phosphantelluridliganden sehr selten in der Literatur publiziert. Erst Anfang 2000 wurden die ersten Strukturen mit Münzmetallen von C. Druckenbrodt in seiner Doktorarbeit veröffentlicht^[77]. Zu Beginn dieses Jahres wurden auch die ersten Veröffentlichungen der

Komplexe von Silber(I) mit einzähnigen Triisopropylphosphantellurid-Liganden ^[32] parallel zu den Komplexen mit zweizähnigen $[N(iPr_2PTe)_2]^-$ Liganden von M. Copsey et. al. publiziert ^[33].

1.3 Donorfähigkeit des Phosphanchalkogenid-Liganden gegenüber Halogenen

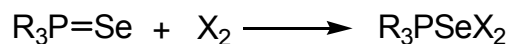
Aufgrund der Tatsache, dass die üblicherweise angenommenen Elektronegativitäten der Elemente Selen und Iod von ähnlicher Größenordnung sind (nach ALLRED/ROCHOW: Se $[2.5] \geq I [2.2]$) ^[34], ist eine oxidative Addition von Iod an Selen nur selten nachzuweisen. Zingaro et al. haben Anfang der 1960er Jahre die Donoreigenschaften von Phosphansulfidliganden durch die Bildung von Addukten mit Halogenen X_2 untersucht ^[2, 3].

Es ist schon lange bekannt, dass auch die nukleophilen (element-)organischen Selenide und Selenocarbonylverbindungen, die aus stabilen Carbenen gebildet wurden, gegenüber Halogenen X_2 ($X = Cl, Br, I$) als Donor auftreten können, wobei für $X = I$ die daraus gebildeten *charge-transfer*-Spezies i.d.R. eine höhere Stabilität als die homologen Schwefelverbindungen aufweisen ^[35, 36]. Ausgewählte Beispiele für solche Verbindungen mit Iod und Brom sind in *Schema 1.2* ^[37, 38, 39] (Strukturen **A-D**) aufgeführt.



Schema 1.2 Beispiele für ausgewählte Selenocarbonyl-Halogen-Komplexe

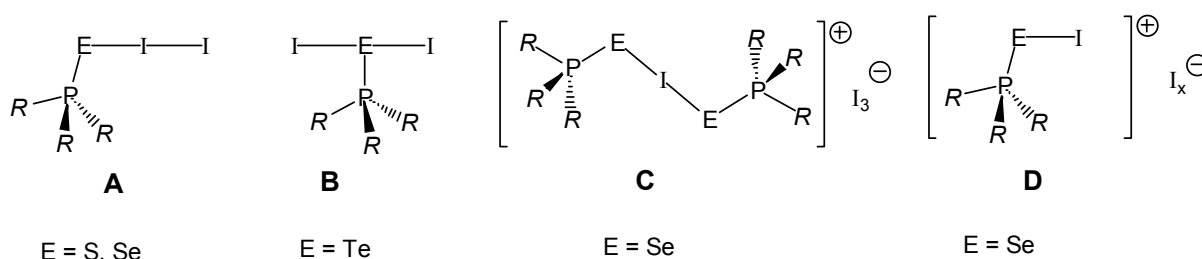
Die durch direkte Umsetzung der Phosphanselenide mit Halogenen X_2 ($X = Br, I$) gebildeten 1:1-Addukte können mit der Summenformel R_3PSeX_2 beschrieben werden ^[40-46] (s. *Schema 1.3*).



Schema 1.3 Darstellung von R_3PSeX_2 ;

$\text{R} = \text{Aryl, Alkyl, Alkoxy, Diorganylamino}; \text{X} = \text{Br, I}.$

Über deren Struktur in Lösung und im Festkörper wurde lange spekuliert^[44], aber erst vor kurzem konnten Festkörperstrukturen der Produkte R_3PSeX_2 ($\text{X} = \text{Br, I}; \text{R} = \text{Aryl, Alkyl, Dialkylamino}$) mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse belegen, dass auch für Phosphanselenid/Halogen-Systeme mehrere Strukturalternativen vorliegen (s. *Schema 1.4*).



Schema 1.4 Strukturalternativen für R_3PSeX_2 .

Es wurden zwei Arten von molekularen 1:1 Addukten R_3PEX_2 im Festkörper gefunden. Der erste Typ bildet fast lineare E-X-X-Einheiten ($\text{E} = \text{S, Se, und X} = \text{I}$) mit der Koordinationszahl zwei am Zentralatom X (z. B. 10-I-2, Iodat mit 10 Elektronen in der Valenzschale und der Koordinationszahl 2). Strukturen des Typs **A** sind häufiger in der Literatur zu finden. Die von GODFREY *et al.* vorgestellte Struktur für $\text{R}_2\text{R}'\text{PSeI}_2$ ($\text{R, R}' = \text{C}_6\text{H}_5, \text{NMe}_2, \text{NEt}_2$ ^[43] und $\text{R} = t\text{Bu}, \text{R}' = \text{I}$ ^[42]) und von W.-W. du Mont für R_3PSeI_2 ($\text{R} = t\text{Bu}$) werden als "spoke"-artige *charge-transfer*-Addukte klassifiziert (Typ **A**, s. *Schema 1.4*). Auch die Polyiodid-Addukte mit Phosphansulfiden $(\text{Ph}_3\text{PS})_x(\text{I}_2)_y$ ($x:y = 2:3$ or $1:3$) weisen molekulare Strukturen vom Typ **A**^[47-49].

Die zweite Spezies molekularer 1:1 Addukte weist eine T-förmige Struktur PEX_2 auf, mit einem *hypervalenten* Selen- oder Tellurat im Zentrum. Die Zentralatome sind dreifach koordiniert (10-E-3). Dieser Typ **B** von Addukten ist typisch für Phosphanselenid-Addukte mit Brom und Phosphantellurid-Addukte mit allen Halogenmolekülen $\text{R}_2\text{R}'\text{PEX}_2$ ($\text{E} = \text{Se}$ und $\text{X} = \text{Br}$ ^[44, 50, 51]; $\text{E} = \text{Te}$ und $\text{X} = \text{Cl, Br, I}$ ^[52]).

Neben dem molekularen Strukturtyp der R_3PEX_2 -Addukte existieren auch ionische Strukturtypen des Adduktes. Diese können ebenfalls in zwei weitere Strukturtypen

klassifiziert werden. Die ionischen Strukturtypen wurden jedoch nur im Fall der Addukte von Phosphanseleniden mit Iod beobachtet.

In diesen Addukten ist das Iodatomb von zwei Phosphanseleniden koordiniert, womit ein *hypervalentes* [PSe-I-SeP]-Brückensystem generiert wird (Typ C). Dieses System weist große Ähnlichkeit zum ebenfalls (10-I-2)-konfigurierten Triiodid-Anion auf ^[40, 42, 45, 46, 53]. Die Reaktion von Phosphanseleniden mit einem Überschuss an Iod führt zu den Kationen der Form $[R_2R'P-Se-I]^+$ (NMe₂, N-Morpholyl ^[54], R, R' = *i*Pr und R = *t*Bu, R' = *i*Pr ^[55,45]) (Typ D, s. *Schema 1.4*), die durch sekundäre weich-weich Wechselwirkungen der Iod- und Selenatome zum anionischen [I⁻, I₂ oder I₃⁻]-Grundgerüst Kontakt haben.

1.4 Aufgabenstellung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollen durch systematische Untersuchungen die Unterschiede der Donoreigenschaften in Trialkylphosphanchalkogenidliganden gegenüber Lewissäuren sowie Münzmetallen mit der Oxidationszahl +I erforscht werden. Diese Arbeit setzt die Studien von C. Druckenbrodt über Komplexe von Münzmetallen mit *t*Bu_n*i*Pr_{3-n}PE-Liganden fort.

Interessant ist in diesem Zusammenhang vor allem die Frage, ob es möglich ist, stabile Trialkylphosphantelluridsilber(I)-Komplexe von löslichen Silber(I)-Salzen (AgNMs₂ oder AgSbF₆) und von schwerlöslichen Silber(I)halogeniden (AgX) zu isolieren und strukturell zu charakterisieren. In Bezug auf die Silber(I)-Salze erhebt sich die Frage, welche Rolle die Natur des Gegenions des Münzmetall(I)-Kations (z. B. Ag⁺) für die Bildung der entsprechenden Komplexe spielt.

Die Untersuchungen konzentrieren sich hierbei auf die Ligandensysteme der einzähnigen Trialkylphosphanchalkogenide R₃PE, insbesondere der Triisopropylphosphanchalkogenide *i*Pr₃PE. Die Triisopropylphosphangruppen weisen im Vergleich zu den anderen Trialkylphosphangruppen (Methyl-, Ethyl- oder Phenylgruppen) bessere Donoreigenschaften auf ^[140].

Untersuchungen sollen zeigen, wie die Komplexbildungstendenz der Münzmetalle und die Koordinationseigenschaften der Liganden beeinflusst werden, wenn durch eine Variation der Chalkogensubstituenten (E = S, Se, Te) die Donoreigenschaften der Liganden verändert werden. In diesem Zusammenhang sind die unterschiedlichen Bindungsmodi der Liganden an die Metallionen von besonderer Bedeutung. Weiterhin soll auch das Verhalten der Münzmetall(I)-Kationen in Anwesenheit von mehreren Phosphanchalkogenidliganden untersucht werden.

Im Vordergrund der Arbeit steht die Synthese neuer Verbindungen und deren röntgenographische Strukturaufklärung. Spektroskopische Messungen (^{31}P -NMR-, ^{77}Se -NMR- und ^{125}Te -NMR) sollen zusätzliche Informationen über die Lösungseigenschaften einiger dargestellter Verbindungen liefern.

2 Theoretischer Teil

Die Röntgenstrukturanalyse spielt bei der Abfassung dieser Arbeit eine sehr wichtige Rolle, da es sich um die Analyse von Komplexen handelt, die in einigen Fällen sehr schwer mit Hilfe spektroskopischer Methoden nachzuweisen sind.

Die Kernresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie) ist dagegen ein sehr gutes Mittel, um Komplexe mit Phosphanselenid- und Phosphantelluridliganden zu untersuchen. Die Komplexe lassen sich hierbei aufgrund der Kopplungskonstante $J(\text{P-Se})$ bzw. $J(\text{P-Te})$ zuordnen.

Als Beispiel seien Komplexe mit Phosphansulfidliganden genannt, die neben dem Phosphoratom keine weiteren NMR-aktiven Kerne besitzen, so dass keine Rückschlüsse über die Phosphor-Schwefel-Kopplungskonstante gezogen werden können. Darüberhinaus wird die Auswertung der Spektren durch die nur sehr geringen Abweichungen zwischen den chemischen Verschiebungen von Komplexen mit unterschiedlicher Zusammensetzung Ligand/Zentralatom erschwert^[77].

Auch die IR-Spektroskopie führt nur zu unzureichenden Ergebnissen, weil die zu erwartenden Absorptionsbanden bei sehr niedrigen Wellenzahlen liegen und von Standardgeräten nicht mehr erfasst werden können. Durch die RAMAN-Spektroskopie sind diese niedrigen Wellenzahlen von Absorptionsbanden besser zugänglich. Die Interpretation der Daten kann jedoch durch die Überlagerung oder Kopplung von Schwingungen erschwert werden.

Ein weiterer Vorteil der Röntgenstrukturanalyse gegenüber den anderen spektroskopischen Methoden liegt in der Erfassung von intra- und intermolekularen Konnektivitäten. Die genau ermittelbaren Werte können zu wichtigen Erkenntnissen über schwache Wechselwirkungen zwischen den Molekülen im festen Zustand führen. Ein weiterer Vorteil ist, dass durch die erhaltenen Werte ein visuelles Abbild des Moleküls erhalten wird, das zu einem besseren Verständnis und neuen Ideen führt.

Ein Nachteil dieser Methode besteht darin, dass die zu analysierende Verbindung als Einkristall vorliegen muss, was nicht immer gegeben ist. Darüber hinaus ist die Methode nur erfolgreich bei geordnetem Kristallinhalt der einkristallinen Substanz. Es muss ebenfalls darauf hingewiesen werden, daß es bei kinetisch labilen Komplexverbindungen im Allgemeinen nicht möglich ist, die aus dem Festkörper erhaltenen Strukturen auf Lösungen der betreffenden Substanz zu übertragen.

Trotzdem wäre die Strukturaufklärung vieler Produkte dieser Arbeit ohne die Einkristall- bzw. Röntgenstrukturanalyse nicht möglich gewesen.

2.1 Grundlagen der Röntgenstrukturanalyse ^[46, 56-63]

Theoretische Grundlagen

Die Röntgenstrukturanalyse basiert auf der Beugung monochromatischer Röntgenstrahlung geeigneter Wellenlänge (z. B. Molybdän-K_α-Emissionen mit einer Wellenlänge von $\lambda = 71.073$ pm) an dreidimensionalen Kristallgittern. Beugungsmaxima treten auf, wenn der Gangunterschied der Welle ein ganzzahliges Vielfaches des Netzebenenabstandes ist. Sie können durch das BRAGG'sche Gesetz folgendermaßen beschrieben werden:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad \text{Gleichung 2.1.1}$$

mit n : Beugungsordnung
 λ : Wellenlänge der Röntgenstrahlung
 d_{hkl} : Abstand der durch hkl definierten Netzebenenscharen
 θ : Beugungswinkel

Diese Beugungsmaxima können auch als Reflexionen des Primärstrahls an den durch die MILLER'schen Indizes (h, k und l) gekennzeichneten Netzebenen aufgefasst werden. Die Intensitäten sind vom jeweiligen Beugungswinkel, von den Positionen und vom Streuvermögen der Atome abhängig. Das Streuvermögen der Atome ist definiert durch den spezifischen atomaren Streufaktor f . Die MILLER'schen Indizes geben nur die Orientierung der betreffenden Netzebenenschar bezüglich der Kanten der Elementarzelle an. Die Intensitäten werden nicht direkt über ein Modell, sondern über den Strukturfaktor F_{hkl} ausgedrückt:

$$F_{hkl} = \sum f_j \exp\left[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)\right] \quad \text{Gleichung 2.1.2}$$

mit f_j : Streufaktor des j-ten Atoms
 x_j, y_j, z_j : relative Koordinaten des j-ten Atoms in der Elementarzelle
 hkl : Miller'sche Indizes der reflektierenden Netzebenenschar

Der Strukturfaktor ist eine vektorielle bzw. komplexe Größe und lässt sich daher durch einen Real- und Imaginärteil ausdrücken:

$$F_{hkl} = |F_{hkl}| \exp(i\phi) \quad \textbf{Gleichung 2.1.3}$$

mit ϕ : Phasenwinkel der Beugungswelle

Die messbare Intensität I_{hkl} korreliert dabei mit dem Strukturfaktor F_{hkl} über folgende Gleichung:

$$|F_{hkl}|^2 = k I_{hkl} \quad \textbf{Gleichung 2.1.4}$$

mit F_{hkl} : Strukturfaktor

I_{hkl} : Reflexintensität

k : Proportionalitätskonstante

Sind die Strukturfaktoren bekannt, lässt sich eine Elektronendichtefunktion ableiten, deren relative Maxima Atomen zugeordnet werden können, wodurch ein dreidimensionales Strukturmodell der Elementarzelle entsteht:

$$\rho(x, y, z) = V^{-1} \sum F_{hkl} \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] \quad \textbf{Gleichung 2.1.5}$$

mit ρ : Elektronendichte im Punkt (x, y, z) der Elementarzelle

V : Volumen der Elementarzelle

Wie oben erwähnt, sind zwar die Intensitäten leicht messbar, die für die Strukturfaktoren notwendigen Phasenwinkel sind dagegen nur unter großem Aufwand und in Ausnahmefällen direkt zugänglich. Für die Messungen der Beugungsmaxima bzw. Sammlung von Intensitätsdaten wurden rechnergesteuerte *Dreikreisdiffraktometer* benutzt. Diese neuen modernen Systeme (z. B. BRUKER Smart 1000 CCD) benutzen als Detektor für die reflektierte Röntgenstrahlung CCD-Sensoren (Flächenzähler).

Nach Vorbereitung und Montierung des Kristalls auf dem Goniometerkopf des Diffraktometers beginnt die Datensammlung mit der Bestimmung der Elementarzelle. Dazu wird ein Satz von Referenzreflexen gemessen, der möglichst gut im reziproken Raum verteilt sein sollte. Aus diesen Reflexen ermittelt das Indizierungsprogramm das Gitter mit seinen reziproken Achsen sowie die 3×3 Orientierungsmatrix in reziproken Einheiten [\AA^{-1}].

Die Matrixparameter werden über die Methode der Kleinsten-Fehler-Quadrate (least squares method) optimiert. Daraus ergeben sich nun die Gitterkonstanten der Elementarzelle und der BRAVAIS-Gittertyp des Kristalls.

Anschließend beginnt die Messung des Rohdatensatzes. Die erhaltenen Messdaten enthalten noch systematische Fehler und müssen einer Datenreduktion und -korrektur unterworfen werden. Der Proportionalitätsfaktor k in Gl. 2.1.4 kann durch folgende Faktoren bestimmt werden:

$$k = t^2 L p A E \quad \text{Gleichung 2.1.6}$$

mit t : Skalierungsfaktor
 L : Lorentz-Faktor
 p : Polarisationsfaktor
 A : Absorptionsfaktor
 E : Extinktionskoeffizient

Um die zur Auswertung benötigten Strukturfaktoren zu erhalten, müssen zusätzliche Korrekturen durchgeführt werden. Der Lorentzfaktor berücksichtigt, dass bei einem ω -Scan mit konstanter Geschwindigkeit eine Abhängigkeit der Länge des Streuvektors bzw. dessen Eintauchwinkel von der Zeit in Reflexionsstellung besteht. Die wichtigste Korrektur ist die Absorptionskorrektur, die bei enthaltenen Schweratomen im Kristall durchgeführt werden sollte. Durch Absorption an Schweratomen werden die Röntgenstrahlen geschwächt. Dies kann durch das LAMBERT-BEER'SCHE Gesetz beschrieben werden. Die Reflexintensität lässt sich in Abhängigkeit von der Primärstrahlintensität durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$I/I_0 = \exp(-\mu x) \quad \text{Gleichung 2.1.7}$$

mit μ : linearer Absorptionskoeffizient
 x : Weglänge durch das Kristallgitter
 I_0 : Intensität des eintretenden Röntgenstrahls
 I : Intensität des austretenden Röntgenstrahls

Um die Auswirkungen dieser Absorption zu berücksichtigen, sollte eine numerische Absorptionkorrektur durchgeführt werden, bei der eine genaue Vermessung der

Kristallform und Indizierung der Flächen notwendig ist. Da die Orientierung jedes Reflexes bekannt ist, wird über die ebenfalls bekannte Wegstrecke der Röntgenstrahlung die gemessene Intensität korrigiert. Die reduzierten und korrigierten Daten werden weiter durch mathematische Methoden für die Lösung der Röntgenstruktur benutzt.

In der Röntgenstrukturanalyse werden hauptsächlich zwei Methoden zur Strukturlösung benutzt: die *Direkte Methode* oder die *Patterson-Methode*. Durch die Messung kann keine Information über die Phasen der Reflexe erhalten werden, sondern nur deren Intensität und damit der Betrag von F_0 . Um das Phasenproblem zu lösen, haben diese beiden Methoden unterschiedliche Ansätze. Bei Leichtatomstrukturen kommen fast ausschließlich die „*Direkten Methoden*“ zur Anwendung, die auch bei Anwesenheit von Schweratomen häufig Erfolge zeigen. Kann die Struktur nicht mit den „*Direkten Methoden*“ gelöst werden, kann auch mit der „*Schweratom-Methode*“ („*Patterson-Methode*“) gearbeitet werden.

Bei den direkten Methoden wird ein Startsatz von Reflexen mit willkürlich festgelegten Phasen aufgestellt und aus den stärksten E-Werte versucht, durch die Suche nach Reflextripletts neue Phasen zu gewinnen. Ist dies für eine ausreichende Anzahl von E-Werten geschehen, wird über eine Fouriersynthese ein vorläufiges Strukturmodell errechnet. Diese *normalisierten Strukturfaktoren* (E-Werte) berechnen sich aus den Strukturamplituden, indem man die Winkelabhängigkeit der Atomformfaktoren durch Erwartungswerte für die jeweiligen Beugungswinkel ausgleicht.

$$E^2 = k \left(F^2 / F_{erw}^2 \right) \quad \textbf{Gleichung 2.1.8}$$

mit k : Skalierungsfaktor

$$F_{erw}^2 = \varepsilon \sum f_i^2$$

mit ε : Gewichtungsfaktor

Grundlage für das Prinzip der direkten Methoden ist, dass die Elektronendichte im Kristall keine negativen Werte annehmen kann und in punktförmigen Maxima konzentriert ist.

Die Patterson-Methode verwendet zur Berechnung der Patterson-Funktion die gemessenen F_0^2 -Werte als Koeffizienten für eine Fouriersynthese. Weil die Phaseninformation unbekannt ist, wird allein mit den intramolekularen Abstandsvektoren gearbeitet, ohne einen Nullpunkt zu kennen. Die relative Intensität der Maxima wird durch das Produkt der Elektronenzahlen der beteiligten Atome gegeben. Eine Normierung der Patterson-Maxima erfolgt durch einen Skalierungsfaktor, in den die Intensität des Nullpunktes mit einem festgesetzten Wert von 999 eingeht.

$$k = \sum Z_i^2 / 999$$

Gleichung 2.1.9

Nachdem die Koordinaten für jedes Atom der asymmetrischen Einheit vorliegen, wird mit dem Programm SHELXL-97 im Vollmatrixverfahren über die Methode der Kleinsten-Fehler-Quadrate eine Parameterverfeinerung gegen F^2 vorgenommen. Die Nicht-Wasserstoffatome werden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert, die Wasserstoffatome mit isotropen Temperaturfaktoren unter Annahme idealisierter Positionen eingefügt.

Kristallzucht und -auswahl

Die Zucht von Einkristallen, die notwendig für die Messung ist, kann auf verschiedenen Wegen durchgeführt werden. Die klassische Methode, eine Substanz umzukristallisieren, besteht in der langsamen Abkühlung einer gesättigten Lösung. Die Abkühlung der gesättigten Lösung kann auf zwei verschiedenen Wegen erfolgen.

Der erste Weg besteht darin, die Lösung zu erwärmen und anschließend langsam auf Zimmertemperatur zu bringen. Diese Methode kann wegen starker Übersättigung zu einem zu schnellen Kristallwachstum führen, das Verwachsungen oder Einschlüsse der Mutterlauge als Folge haben kann. Beim zweiten Weg wird die gesättigte Lösung von Zimmertemperatur im Kühlschrank langsam abgekühlt. Hierbei ist jedoch darauf zu achten, dass bei zu tiefen Temperaturen nur ein geringes Kristallwachstum erfolgt. Dadurch werden meistens zu kleine Kristalle gebildet.

Eine andere sehr oft für die Einkristallzucht genutzte Methode ist die Diffusionsmethode. Die Löslichkeit einer Substanz in einem Lösemittel kann durch Zugabe einer anderen Flüssigkeit, die mit dem Lösemittel mischbar, in der der Stoff aber weitgehend unlöslich ist, herabgesetzt werden. Auch hier kann durch zwei verschiedene Möglichkeiten die Lösung mit dem Fällungsmittel zusammengebracht werden.

Für die Dampfdiffusion werden die Lösung und das Fällungsmittel getrennt in eine abschließbare Apparatur eingebracht. Das Fällungsmittel soll im Vergleich zum Lösemittel mit der Substanz einen höheren Dampfdruck haben, um so durch den Dampfdruck in die Lösung zu diffundieren. Alternativ kann man eine Flüssig-Flüssig-Diffusion verwenden, bei der in einem Röhrchen die Lösung und das Fällungsmittel übereinander geschichtet sind, wobei sich die Lösung unten befinden sollte.

Diffusionsmethoden sind im Allgemeinen die ergiebigsten, allerdings muß ein geeignetes Lösemittel/Fällungsmittel gefunden werden. Andere Methoden um Einkristalle zu züchten sind die Sublimation oder die Verdunstung des Lösemittels. Diese Methoden werden etwas seltener benutzt, weil sich meistens sogenannte Zwillingskristalle bilden. Darunter werden Kristalle mit mehreren unterschiedlich orientierten Komponenten verstanden. Sie sind somit unbrauchbar.

Die ausgewählten Kristalle sollten klar sein, mit eindeutig erkennbaren Flächen und Kanten und nicht verwachsen sein. Beim Betrachten mit polarisiertem Licht sollten die Kristalle gleichmäßig löschen (nur bei bestimmten hochsymmetrischen insbesondere kubischen Raumgruppen tritt die Auslöschung nicht auf). Bei Verbindungen mit einem hohen Anteil an Schweratomen sind kleinere Kristalle günstiger, um Absorptionseffekte zu verringern.

2.2 Grundlagen der Kernresonanzspektroskopie ^[64-70]

Theoretische Grundlagen

Neben der Röntgenstrukturanalyse, durch die Informationen über den Festzustand der analysierten Verbindung gewonnen werden, ist die Kernresonanzspektroskopie (NMR) eine sehr hilfreiche experimentelle Methode, um die Eigenschaften und das Verhalten von Verbindungen in Lösung zu untersuchen.

Die Kernresonanzspektroskopie beruht auf den magnetischen Eigenschaften der Atomkerne. Atomkerne mit ungerader Kernladungszahl z besitzen einen Drehimpuls p . Der resultierende Kernspin stellt einen bewegten elektrischen Dipol dar, der mit einem magnetischen Moment μ assoziiert werden kann.

$$\mu = \gamma p \quad \text{Gleichung 2.2.1}$$

mit μ : magnetische Moment des Kerns
 γ : gyromagnetisches Verhältnis
 p : Drehimpuls des Kerns

Die beiden Größen p und μ sind durch die *Gleichung 2.2.1* miteinander verknüpft. In dieser Gleichung ist das gyromagnetische Verhältnis γ eine Elementarkonstante und ein proportionales Maß für die Empfindlichkeit des betreffenden Kerns im NMR-Experiment. Weil der Drehimpuls p ein Parameter in atomarer Größenordnung und damit gequantelt ist, können nur diskrete Werte angenommen werden. In *Gleichung 2.2.2* steht die Größe I für die Kernspinquantenzahl, die nur ganz- oder halbzahlige Werte annehmen kann.

$$p_z = \hbar m_I = \pm \hbar I \quad \text{Gleichung 2.2.2}$$

mit \hbar : Planksches Wirkungsquantum $\hbar = h/2\pi$
 m_I : Magnetquantenzahl
 I : Spinquantenzahl

Der Drehimpuls p wird als Vektor beschrieben, der per Definition zur z -Achse orientiert ist. Ein Kern kann eine Gesamtzahl der möglichen Eigenzustände von $2I+1$ haben, die durch die magnetische Quantenzahl m_I charakterisiert sind. Für einen Kern mit $I = \frac{1}{2}$ kann die

magnetische Quantenzahl m zwei Eigenzustände haben ($m_I = + \frac{1}{2}$ und $m_I = - \frac{1}{2}$). Das magnetische Moment μ_z wird durch *Gleichung 2.2.3* beschrieben.

$$\mu_z = \gamma p_z = \gamma \hbar m_I = \pm \gamma \hbar I = \pm \frac{1}{2} \gamma \hbar \quad \textbf{Gleichung 2.2.3}$$

Die beiden Eigenzustände ($m_I = + \frac{1}{2}$ und $m_I = - \frac{1}{2}$) für diesen Kern mit $I = \frac{1}{2}$ haben die gleiche Energie. Sobald ein äußeres Magnetfeld der Stärke B_0 auf den Kern einwirkt, wird die Energie dieser zwei Zustände aufgespalten. Die Aufspaltung der Energie ist proportional zur Feldstärke B_0 . Die Energie, die notwendig ist, um einen Übergang in den Zustand höherer Energie anzuregen, wird durch folgende Gleichung dargestellt:

$$\Delta E = h \nu_0 = 2 \mu_z B_0 = \gamma \hbar B_0 \quad \textbf{Gleichung 2.2.4}$$

mit: B_0 : magnetische Flussdichte des äußeren Feldes

Chemische Verschiebung

In realen Systemen sind die Atomkerne durch Elektronen vom Magnetfeld B_0 abgeschirmt. Als Folge wird die effektive Magnetfeldstärke B_{eff} am Kernort kleiner als das angelegte Magnetfeld B_0 .

$$B_{\text{eff}} = B_0 (1 - \sigma) \quad \textbf{Gleichung 2.2.5}$$

mit: σ : Abschirmungskonstante

Die effektive Magnetfeldstärke B_{eff} unterscheidet sich von B_0 um den Betrag σB_0 , der als Gegenfeld bezeichnet wird. Dieses wird durch Wechselwirkungen zwischen der Elektronenhülle des NMR-aktiven Kerns mit dem äußeren Magnetfeld B_0 bestimmt. Der Zusammenhang zwischen der Abschirmungskonstante σ und der Resonanzfrequenz ν findet sich in *Gleichung 2.2.6* wieder.

Je größer die Abschirmungskonstante σ eines Kerns ist, desto größer ist auch die Abschirmung des Kerns und demzufolge wird die effektive Magnetfeldstärke B_{eff} am Kern kleiner.

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \gamma B_0 (1 - \sigma) \quad \textbf{Gleichung 2.2.6}$$

Die Abschirmungskonstante σ ist aus mehreren Teilbeträgen zusammengesetzt. Der diamagnetische Anteil wird durch $^{\text{dia}}\sigma$ repräsentiert. $^{\text{dia}}\sigma$ ist ein Maß für die magnetische Abschirmung der Elektronen mit sphärischer Symmetrie. Hierbei schirmen kernnahe Elektronen stärker ab als kernferne Elektronen.

$$\sigma = ^{\text{dia}}\sigma + ^{\text{para}}\sigma + \sigma' \quad \text{Gleichung 2.2.7}$$

Der paramagnetische Anteil $^{\text{para}}\sigma$ berücksichtigt einen Entschirmungsbeitrag, der durch Elektronen mit Bahnmomenten verursacht wird (aus nicht kugelsymmetrisch verteilter Ladung am Kern). Der Anteil σ' repräsentiert weitere Effekte wie z.B. Lösungsmittel-, Konzentrations- und Nachbargruppeneinflüsse oder Ringstrom- und Anisotropieeffekte, die von anderen Atomen ausgehen.

Die chemische Verschiebung δ eines Kerns ist die Differenz zwischen den Resonanzfrequenzen des Kerns und des Standards. Als Standard für die ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektren wird TMS (Tetramethylsilan) verwendet, während für ^{31}P -NMR-Spektren 85%ige Phosphorsäure benutzt wird. Für ^{77}Se - und ^{125}Te -NMR-Spektren werden Dimethylselenid bzw. Dimethyltellurid verwendet.

Die chemische Verschiebung δ ist eine dimensionslose Größe. Diese muss mit dem Faktor 10^6 multipliziert werden, da die Werte der Messfrequenz ν im Vergleich zu den Werten von δ sehr klein sind. δ wird in ppm (*parts per million*) angegeben.

$$\frac{\delta}{\text{ppm}} = 10^6 \frac{(\nu - \nu_s)}{\nu_s} \quad \text{Gleichung 2.2.8}$$

Die Berechnung der chemischen Verschiebung ist bei Komplexverbindungen durch die Differenz der chemischen Verschiebung zwischen den komplexierten und freien Liganden zu definieren.

$$\Delta\delta = \delta(\text{Komplex}) - \delta(\text{Ligand})$$

Spin-Spin-Kopplung

Eine sehr wichtige Informationsquelle bei der Strukturaufklärung mittels NMR-Spektroskopie ist die Spin-Spin-Kopplungskonstante $^nJ_{(\text{AX})}$, wobei n die Anzahl der

Bindungen zwischen den beiden koppelnden Atomen A und X ist (für $n = 1$ direkte Spin-Spin-Kopplungskonstante).

Bei der Aufspaltung der Signale in mehreren Linien (Dublett, Triplet oder Multiplett) im NMR-Spektrum handelt es sich um eine magnetische Wechselwirkung zwischen den einzelnen magnetisch und chemisch nicht äquivalenten NMR-aktiven Kernen, die direkt über die Elektronen der chemischen Bindung ermittelt wird.

Diese Kopplung wird in Hz (Hertz) angegeben. Bei Spektren erster Ordnung lässt sich die Kopplungskonstante J direkt aus den Linienabständen im Spektrum bestimmen. Im Fall von Spektren höherer Ordnung ist eine Bestimmung der Spektralparameter durch Simulation erforderlich.

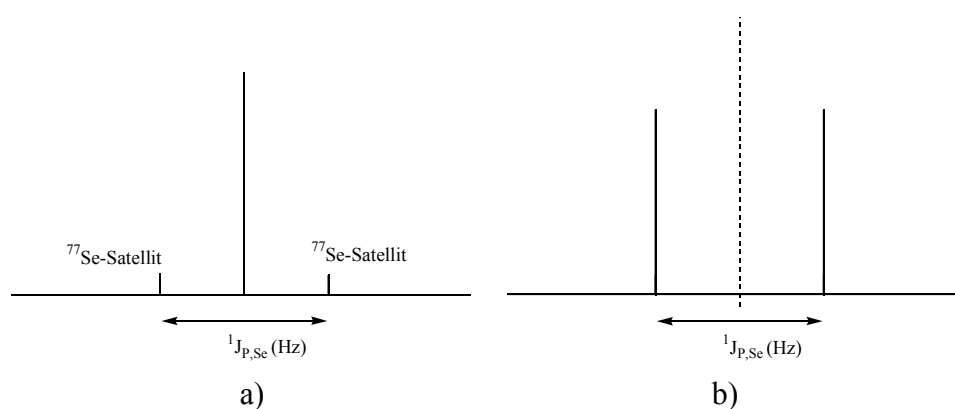


Abbildung 2.2.1 Schematische Darstellung der ^{31}P - und ^{77}Se -NMR-Spektren (erste Ordnung) einer beliebigen R_3PSe Verbindung.

a) ^{31}P -NMR-Spektrum; b) ^{77}Se -NMR-Spektrum.

3 Diskussion der Ergebnisse

3.1 Untersuchung von Silber(I)-Komplexen mit Triisopropylphosphansulfid-Liganden

Von der Verbindungsklasse der Silber(I)-Komplexe mit tertiären Phosphansulfid-Liganden wurde schon Mitte der 70er Jahre zuerst von Aiscough berichtet ^[27]. Bei diesen Verbindungen handelt es sich um Silber(I)-Komplexe mit zweizähligen Liganden $R_2P(S)-[CH_2]_n-R_2P(S)$; $n = 1, 2$. Auch die ersten strukturellen Charakterisierungen gelangen mit zweizähligen Phosphansulfiden. Hierbei war das Silberatom in Abhängigkeit vom Mengen zum Liganden unterschiedlich koordiniert. In 2:1-Komplexen $([L_2Ag]^+)$ ^[72, 73] weist das Silberatom eine verzerrt tetraedrische Struktur auf, wohingegen das Silberatom in 1:1 Komplexen $([LAg]^+)$ fast lineare S-Ag-S-Einheiten bildet ^[74] (s. *Abbildung 3.1.1*).

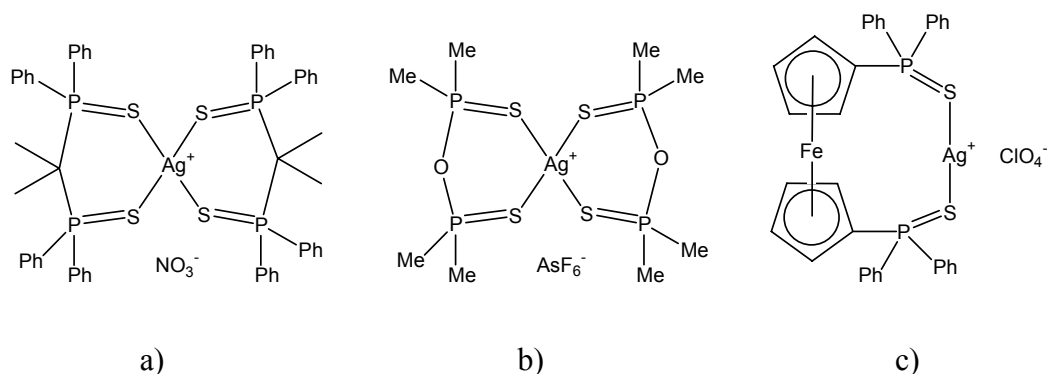


Abbildung 3.1.1 a) 2:1-Komplex mit $Ph_2P(S)CMe_2P(S)Ph_2$ Liganden; b) 2:1-Komplex mit $Me_2P(S)OP(S)Me_2$ Liganden; c) 1:1-Komplex mit dptpf Ligand.

Der erste Komplex mit einzähligen Phosphansulfid-Liganden (R_3PS ; $R = \text{Alkyl oder Aryl}$) wurde von Moers 1979 beschrieben ^[71]. Dabei handelt es sich um einen Komplex mit Cyclohexyl-Resten am Phosphoratom. Der Komplex wurde jedoch nur IR-spektroskopisch untersucht. 2001 publizierte Schmidbaur einen Komplex mit halogenverbrückender Struktur aus Silber(I)bromid und einem gemischten zweizähligen Phosphanchalkogenid $Ph_2P(S)NHP(Se)Ph_2$ ^[75]. Obwohl Silber(I)-Komplexe in den letzten Jahren intensiv studiert wurden, sind trigonal-planare Strukturen von Silber(I) in Komplexen $[L_3Ag]^+X^-$ mit einzähligen tertiären Phosphansulfid-Liganden ($R_3P=S$) noch nicht in der Literatur

bekannt. Auch strukturell charakterisierte Komplexe von Silber(I)halogeniden mit einzähnigen tertiären Phosphansulfid-Liganden $[(R_3PS)_nAgX]$; (R = Alkyl-, Aryl- Gruppen; $n = 1, 2, 3$ und $X = Cl, Br, I$) sind in der Literatur noch nicht veröffentlicht. Aufgrund der Lichtempfindlichkeit von Silber(I)-Salzen werden viele Silber(I)-Komplexe in der Fotografie eingesetzt ^[76].

In dieser Arbeit wurden Triisopropylphosphansulfid-silber(I)-Komplexe mit einer 1:1, 2:1 sowie 3:1 Zusammensetzung spektroskopisch und strukturell charakterisiert.

Abhängig von der Natur des Silbergegenions X^- und dem stöchiometrischen Verhältnis zwischen Ligand und Zentralatom können die einzähnigen tertiären Liganden $iPr_3P=S$ (**1**) terminal oder überbrückend an das Silberatom binden. Es wurden neutrale 1:1 Komplexe mit dimeren oder tetrameren Strukturen $[(iPr_3PSAgX)_n]$, $n = 2, 4$ sowie 2:1 Komplexe mit neutralen monomeren Strukturen $[(iPr_3PS)_2AgX]$ oder ionischen polymeren Strukturen $\{[(iPr_3PS)_2Ag]^+X^-\}_n$ isoliert und charakterisiert. Die Komplexe mit der Zusammensetzung 3:1 weisen ionische Strukturen mit trigonal-planar koordiniertem Silber auf. NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen, dass diese Komplexe in Lösung bei RT einen schnellen Austausch zwischen Ligand und Komplex zeigen.

3.1.1 Untersuchung von Komplexen der Zusammensetzung 1:1

3.1.1.1 Umsetzung von Triisopropylphosphansulfid mit Silber(I)dimesylamid

Die Untersuchungen über die Donoreigenschaften von Phosphanchalkogenid-Liganden gegenüber Silber in der Oxidationsstufe +I wurden in erster Linie aufgrund guter Löslichkeits- und Kristallisationseigenschaften mit Silber(I)dimesylamid (**2**) durchgeführt ^[77].

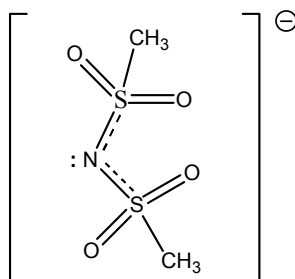
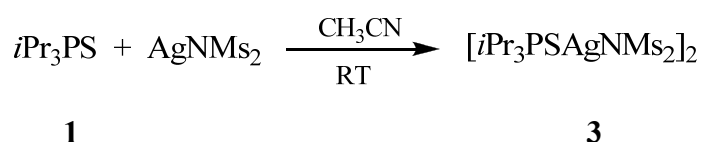


Abbildung 3.1.2 Strukturformel des Dimesylamidanions.

Kürzlich konnte die Kristallstruktur von reinem Silberdimesylamid publiziert werden. Diese ist interessanterweise der Struktur von Diamant ähnlich ^[78, 79]. Daneben gelang jedoch auch die Messung vieler weiterer Strukturen von Silberdimesylamid, beispielsweise Kristallstrukturen von Silberdimesylamid mit Wasser oder Acetonitril als Ligand ^[80, 81]. Die sehr gute Kristallisationsfähigkeit von Silberdimesylamid und andere Dimesylamid-Metallderivate beruht auf der Fähigkeit zur Ausbildung sekundärer Wechselwirkungen zwischen dem Zentralatom und den Sauerstoffatomen der Mesylgruppen. Zusätzlich sollte die Bildung von Wasserstoffbrücken eine Stabilisierung und bessere Kristallisation ermöglichen ^[82, 83].

Bei der Umsetzung von einem Äquivalent Triisopropylphosphansulfid (**1**) in Acetonitril bei Raumtemperatur mit Silber(I)dimesylamid wurde nach Ausfällung mit Pentan das dimere Triisopropylphosphansulfid-silber(I)dimesylamid (**3**) als weißer Feststoff erhalten.



Das Produkt **3** wurde NMR-spektroskopisch in deuteriertem Acetonitril als Solvens untersucht. Das ³¹P-NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei 78.3 ppm, das im Vergleich zu **1** um ca. 4 ppm zu tieferem Feld verschoben ist. Eine Phosphor-Chalkogen-Kopplung wie bei den schweren Chalkogeniden lässt sich bei Schwefel aufgrund der geringen Isotopenhäufigkeit und dem Quadrupolmoment in ³³S nicht beobachten. Die ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren von **3** zeigen keine großen Veränderungen zu den Spektren von **1**. Zusätzlich sind die Signale der Mesylgruppen des Dimesylamidaniums bei 2.94 ppm für die Mesylprotonen bzw. bei 42.55 ppm für die Mesylkohlenstoffatome zu beobachten. In der massenspektroskopischen Untersuchung zeigt das positive FAB-Spektrum das größte Signal bei *m/z* = 299, was für die Bildung eines kationischen 1:1 Komplexes [(*i*Pr₃PSAg)⁺] spricht.

Röntgenstrukturanalyse von Triisopropylphosphansulfid-silber(I)dimesylamid 3

Die farblosen Einkristalle von **3** konnten durch Diffusion aus Acetonitril/Pentan erhalten werden. In der Festkörperstruktur zeigt der Komplex **3** eine dimere Form mit überbrückenden Liganden (**1**). Die Dimesylamidaniumen sind über das Stickstoffatom an die Silberatome gebunden.

Verbindung **3** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier dimeren Einheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht somit aus einem Dimer (s. *Abbildung 3.1.3*).

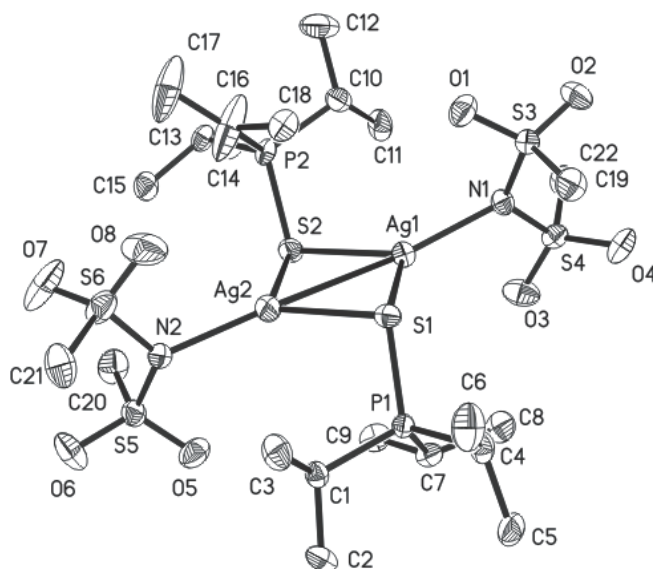


Abbildung 3.1.3 Struktur von Triisopropylphosphansulfid-silber(I)dimesylamid (**3**) im Kristall. (Schwingungsellipsoide geben 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit wieder. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet).

Das zentrale Strukturelement ist ein Vierring Ag_2S_2 , ähnlich der bereits von C. Druckenbrodt gefundenen Struktur von $(i\text{Pr}_3\text{PTE})\text{AgNMS}_2$ ^[77]. Triisopropylphosphansulfid (**1**) fungiert als überbrückender Ligand, indem die zwei freien Elektronenpaare des Schwefels an die Silber(I) Kationen koordinieren. Andere Münzmetall-Komplexe mit einzähnigen, überbrückenden $\text{R}_3\text{P}=\text{S}$ ($\text{R} = \text{Alkyl, Aryl}$) Liganden wurden noch nicht in der Literatur publiziert. Ähnliche Strukturen mit überbrückenden Sulfid-Einheiten sind jedoch in Silber(I)-Komplexen mit gemischten zweizähnigen Liganden (z. B. $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NEt}_2$ ^[84a]) und mit überbrückenden Thionliganden (z. B. $\text{Ag}[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]_3\text{ClO}_4$ ^[84b]) zu beobachten.

Das Silberatom in Verbindung **3** ist trigonal-planar von zwei Schwefelatomen und einem Stickstoffatom koordiniert. Die Silber-Schwefel-Abstände liegen zwischen 250 und 268.5 pm (s. *Tabelle 3.1.1*). Die kürzeren Ag-S Abstände in den unsymmetrischen Brücken (250.0 und 250.5 pm) sind viel länger als die Bindungen in linear koordinierten Silber(I)-Komplexen mit $\text{P}=\text{S}$ Liganden (z. V. $[\text{Ag}(\text{dptpf})]^+$, $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{AgClFeO}_4\text{P}_2\text{S}_2$ ^[74] Ag-S 238.1 pm; $[\text{Ag}(\text{CH}_2\text{PPh}_2\text{S})]_2$, $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{AgP}_2\text{S}_2$ ^[85] Ag-S 238.2 pm), aber in etwa vergleichbar mit

den Bindungen in tetraedrisch koordinierten Silber(I)-Komplexen ($[\text{Ag}\{\text{O}(\text{PSMe}_2)_2\}_2]^+$, $\text{C}_8\text{H}_{24}\text{AgO}_2\text{P}_4\text{S}_4\text{AsF}_6$ ^[73] Ag-S 256.4-263.3 pm; $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_4(\text{NH}_4)_9\text{Cl}_2$ ^[86] Ag-S 258.1 pm). Ein Vergleich der endocyclischen Silber-Schwefel-Abstände in den gebildeten Ag_2S_2 -Einheiten von Komplex **3** mit denen in anderen Komplexen mit überbrückten P=S-Liganden zeigt ebenfalls große Unterschiede zwischen den endocyclischen und exocyclischen Ag-S-Bindungen (z. V. $[\text{Ag}(\mu\text{-S})\text{SPPPh}_2(\text{P}^n\text{Pr}_3)]_2$, $\text{C}_{42}\text{H}_{26}\text{Ag}_2\text{P}_2\text{S}_4$ ^[87] Ag-S_{exocyc} 252.5 und 270.3 pm, Ag-S_{endocyc} 286.1 pm oder $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{POCH}_2\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{O})\text{PPh}_3]_2$, $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{AgO}_2\text{P}_2\text{S}_2$ ^[88] Ag-S_{exocyc} 258.6 pm und Ag-S_{endocyc} 273.7 pm). Die Silber- und Schwefelatome liegen in der gleichen Ebene mit einer sehr geringen Abweichung von der Planarität. Die Dimesylamidgruppen sind dagegen in einer leichten *trans*-Stellung mit einem Torsionswinkel N-Ag-Ag-N von 170.1° (z. V. N-Ag-Ag-N 180° im $(i\text{Pr}_3\text{PTe})\text{AgNMs}_2$ [77]) angeordnet. Auch die Triisopropylphosphanreste zeigen zur Silber-Schwefel-Ebene eine *trans*-Orientierung mit einem P-S-Ag Winkel von 107° bzw. 115°. Der S-Ag-S Winkel wird von der Achse der Silber-Silber-Wechselwirkungen halbiert (S-Ag-Ag 56.35°).

Bindungslänge [pm]		Bindungswinkel [°]	
Ag1 – S1	268.5	S1 – Ag1 – S2	107.0
Ag1 – S2	250.0	S1 – Ag2 – S2	107.3
Ag2 – S1	250.5	Ag1 – S1 – Ag2	72.7
Ag2 – S2	267.2	Ag1 – S2 – Ag2	72.9
Ag1 – N1	222.0	Ag2 – S2 – P2	107.3
Ag2 – N2	222.5	Ag1 – S2 – P2	102.5
Ag1 ... Ag2	307.9	Ag1 – S1 – P1	115.1
S1 – P1	202.4	Ag2 – S1 – P1	100.5
S2 – P2	203.0	S1 – Ag1 – N1	114.4
		S2 – Ag1 – N1	136.2
		S1 – Ag2 – N2	134.3
		S2 – Ag2 – N2	117.5

Tabelle 3.1.1 Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **3**.

Die Phosphor-Schwefel-Bindungen weisen Abstände von 202.4 und 203.0 pm auf. Diese Abstände sind durch Koordinierung der Schwefelatome an das Silberatom um 6 pm länger

als in **1** (z. V. 196.2 pm) ^[89] sowie länger als die Abstände in anderen Silber(I)-Komplexen (s. Tabelle 3.1.2).

Der Silber-Silber-Abstand ist mit 307.9 pm sehr klein im Vergleich zu der Summe der van-der-Waals-Radien (344 pm). Dieser geringe Abstand legt nahe, dass ein 4-Ring entsteht. In der Literatur bekannte Komplexe mit P=S Liganden und Ag₂S₂ Vierringen bilden sehr viel größere Ag...Ag-Abstände als Komplex **3**. In einigen Fällen kann somit nicht mehr von einer Wechselwirkung zwischen den Silberatomen gesprochen werden.

Komplexe	P-S (pm)	Ag...Ag (pm)
<i>i</i> Pr ₃ PS ^[89]	196.2	-
[Ag(<i>i</i> Pr ₃ PS)NMS ₂] ₂ (3)	202.4; 203.0	307.9
[Ag{S ₂ POCH ₂ CMe ₂ CH ₂ O}PPh ₃] ₂ ^[88]	200.7	323.7
[Ag(μ-S)SPPPh ₂ (P ⁿ Pr ₃)] ₂ ^[87]	200.4	355.4
[Ag ₂ (μ-dptpf){(SPPPh ₂) ₂ CH ₂ } ₂ [ClO ₄] ₂ ^[74]	198.2; 197.2	355.4
[Ag{Ph ₂ P(S)CH ₂ C(S)NEt ₂ }] ₂ NO ₃ ^[90]	195.8; 197.5	-

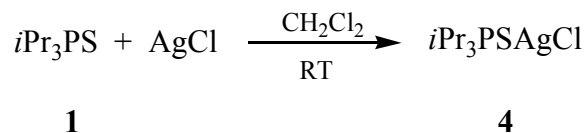
Tabelle 3.1.2 Ausgewählte Abstände P-S und Ag...Ag in Silber(I)-Komplexen.

Die Dimesylamidanionen sind über die Stickstoffatome kovalent an das Silberatom gebunden. Die Silber-Stickstoff-Abstände in **3** betragen Ag1-N1 222.0 pm und Ag2-N2 222.5 pm. Sie sind somit vergleichbar mit den Abständen in [Ag(NCCH₃)₄]⁺[Ag(NMS₂)₂]⁻, die bei 218.9 und 221.2 pm ^[81] liegen, sowie ähnlich den Abständen in [Ag₄(NMS₂)₄H₂O], die 225.3 und 225.7 pm betragen ^[80]. In AgNMS₂ sind die Silber-Stickstoffabstände durch die Bildung eines diamantähnlichen Netzwerkes aus Ag₂N₂-Vierringen größer (241.8 pm) ^[78].

3.1.1.2 Umsetzung von Triisopropylphosphansulfid mit Silber(I)chlorid

Über Silber(I)halogenid-Komplexe mit Phosphansulfid-Liganden gibt es nur sehr wenige Berichte. Als einziges Beispiel gibt es einen 1:1-Komplex mit zweizähnig gemischten S-, Se- Donoratom-Liganden [Ph₂P(S)NHP(Se)Ph₂], in denen das Halogenatom einen Ag₂Br₂-Ring bildet ^[75]. Im Fall des Triisopropylphosphansulfid-Liganden (**1**) hat die Reaktion zwischen **1** und Silber(I)bromid oder Silber(I)iodid zu keinen nachweisbaren oder isolierbaren Komplexen geführt, während bei der Umsetzung mit Silber(I)chlorid der

gewünschte 1:1 Komplex mit geringer Ausbeute gebildet wird. Die heterogene 1:1 Reaktion zwischen **1** und Silber(I)chlorid wurde 48 Stunden in Dichlormethan bei RT durchgeführt.



Die Stabilität von **4** ist in Lösung sehr gering, was auf eine schwache koordinative Bindung der Liganden an das Silber(I)-Atom hinweist. Nur bei einem Überschuss an **1** in Lösung kann der 1:1 Komplex als farblose Kristalle mit kleinen Ausbeuten isoliert werden. Diese Beobachtungen wurden auch im Fall von $(\text{Ph}_3\text{PS})\text{CuX}$ -Komplexen gemacht ^[23]. Die Bildung von 2:1 oder 3:1 Komplexen wurde jedoch auch mit einem Überschuss von **1** nicht beobachtet.

Auch die Verdoppelung der Reaktionszeit auf 4 Tage und die Erhöhung der Temperatur von RT auf 50°C lieferte keine besseren Ergebnisse dieser Umsetzung.

Die Reaktionsmischung zeigt im ^{31}P -NMR Spektrum (CD_2Cl_2) ein Signal bei 72.7 ppm, das im Vergleich zu Ligand **1** um ca 0.4 ppm zu tieferem Feld verschoben ist. Mit Hilfe der ^{31}P -NMR-Methode kann die Bildung von **4** nicht bewiesen werden. Auch die ^1H -NMR und ^{13}C -NMR-Spektren zeigen keine großen Veränderungen in Vergleich zu **1**.

Das positive FAB-Massenspektrum zeigt viele Signale. Diese Tatsache spricht für die Bildung eines höheren Aggregats. Das Signal mit einer Intensität von 100% liegt bei $m/z = 493$ und kann dem $[\text{Ag}(i\text{Pr}_3\text{PS})_2]^+$ Kation zugeordnet werden. Die Signale mit sehr geringen Intensitäten bei $m/z = 969$, 778 und 635 können den folgenden kationischen Fragmenten $[\{(i\text{Pr}_3\text{PS})_3\text{Ag}_4\text{Cl}_3\}^+, 1\%]$, $[\{(i\text{Pr}_3\text{PS})_2\text{Ag}_3\text{Cl}_2\}^+, 5\%]$ und $[\{(i\text{Pr}_3\text{PS})_2\text{Ag}_2\text{Cl}\}^+, 20\%]$ zugeordnet werden.

*Röntgenstrukturanalyse von Triisopropylphosphansulfid-silber(I)chlorid **4***

Kristallisation von **4** aus Dichlormethan ergab farblose Einkristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Verbindung **4** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $I222$. Die Elementarzelle enthält zwei tetrameren Einheiten aufgebaut. Die asymmetrische Einheit besteht aus einer [Triisopropylphosphansulfid-silber(I)chlorid]-Einheit (s. *Abbildung 3.1.4*), die durch den Symmetrieeoperatoren $[-x, -y+2, +z]$ und $[-x, +y, -z+1]$ zum tetrameren Einheiten vervollständig wird.

Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, dass **4** in der Festkörperstruktur als Tetramer mit verzerrten Ag_4Cl_4 -Würfeln vorliegt. Die $i\text{Pr}_3\text{PS}$ -Liganden **1** sind terminal an das Silberatom koordiniert. Die Verzerrung ist aufgrund der sterischen Hinderung durch die Triisopropylphosphangruppen größer als bei den Komplexen mit kleineren Alkylgruppen am Phosphoratom (Methyl- oder Ethylgruppen). Dieser Komplex ist das erste Beispiel für einen Komplex zwischen einem Trialkylphosphansulfidliganden und einer Silber(I)halogenid-Verbindung.

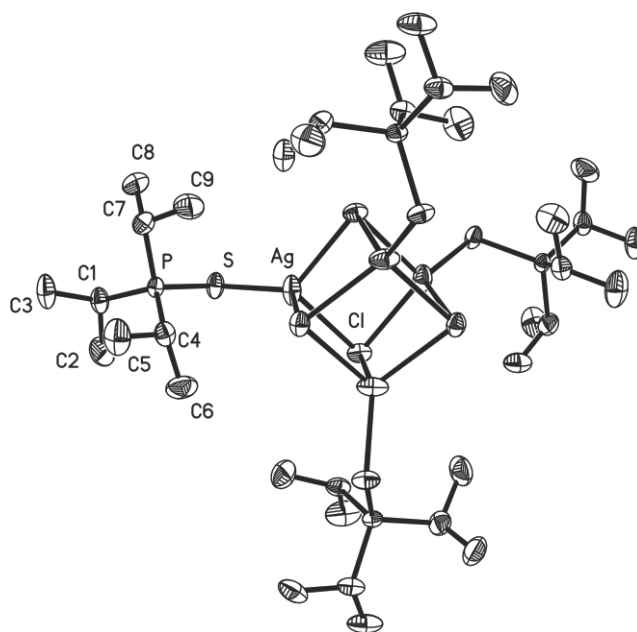


Abbildung 3.1.4 Tetramere Struktur von Triisopropylphosphansulfid-silber(I)chlorid (**4**) im Kristall. (Schwungungsellipsoide geben 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit wieder. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet).

Die Silberatome befinden sich durch Koordinierung zu drei Chloratomen und einem Schwefelatom in einer verzerrt tetraedischen Umgebung. Silber(I)halogenid-Komplexe mit einer kubanartigen Ag_4X_4 -Einheit sind in großer Anzahl in der Literatur zu finden.

In der Ag_4Cl_4 -Einheit betragen die Bindungslängen Ag1-Cl1 263.4 pm, Ag1-Cl\#1 263.8 pm und Ag1-Cl\#2 267.5 pm. Die überbrückenden Chloratome weisen etwas größere Silber-Chlor-Bindungslängen auf als die terminalen Chloratome in $[\text{AgCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{py}2\text{SH})]$ ($\text{py}2\text{SH}$ = Pyridin-2-thion) (z. V. [91]: Ag-Cl 259.5 pm) oder in $[\text{AgCl}(\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{S}_2)(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{P})_2]$ (z. V. [92]: Ag-Cl 258.0 pm).

Die Ag-S-Bindung ist mit 245.2 pm viel kürzer als die Ag-S Bindung von terminalen C=S Liganden in $[\text{AgCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{Py}_2\text{SH})]$ (z. V. [91]: Ag-S 262.5 pm) und in $[\text{AgCl}(\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{S}_2)(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{P})_2]$ (z. V. [92]: Ag-S 260.4 pm).

Bindungslänge [pm]		Bindungswinkel [°]	
Ag1-Cl1	263.4	P1-S1-Ag1	104.6
Ag1-Cl#1	263.8	Cl1-Ag1-Cl#1	90.3
Ag1-Cl#2	267.5	Cl1-Ag1-Cl#2	97.9
Ag1-S1	245.2	Cl#1-Ag1-Cl#2	97.5
S1-P1	199.6		

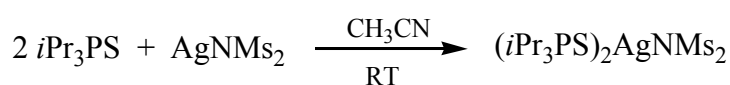
Tabelle 3.1.3 Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von (4).

Der Komplex **4** mit den terminalen P=S Liganden (**1**) hat wie erwartet kürzere Ag-S-Bindungen als der Komplex **3**, in dem die gleichen P=S Liganden verbrückend gebunden sind (z. V. 250.0 ppm bis 268.5 pm). Die Ag-S-Bindungen in **4** sind in Vergleich zu den in der Literatur publizierten Komplexen mit linear koordiniertem Silberatomen länger (z. V. $[\text{Ag}(\text{dptpf})]^+$ [74] Ag-S 238.1 pm; $[\text{Ag}(\text{CH}_2\text{PPh}_2\text{S})]_2$ [85] Ag-S 238.2 pm). Für die Phosphor-Schwefel-Bindungen treten im Vergleich zu den Bindungen in **3** keine großen Unterschiede auf.

3.1.2 Untersuchung zur Mehrfachkoordinierung des Ag(I)-Ions durch Triisopropylphosphansulfid-Liganden

3.1.2.1 2:1-Umsetzung von Triisopropylphosphansulfid mit Silber(I)dimesylamid

Wie bereits am Anfang dieses Kapitels erwähnt wurde, sind Silber(I)-Komplexe mit tertiären Phosphansulfid-Liganden $\text{R}_3\text{P}=\text{S}$ bisher sehr wenig in der Literatur beschrieben. Auch eine 2:1-Koordination von einzähnigen Phosphansulfid-Liganden an das Silberatom konnte mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse noch nicht gezeigt werden [71].



1

5

Die Reaktion zwischen $i\text{Pr}_3\text{PS}$ (**1**) und Silber(I)-dimesylamid im Verhältnis 2:1 wurde in Acetonitril bei RT durchgeführt. Nach 24 Stunden wurde die Reaktionslösung filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Komplex **5** wurde als Öl isoliert.

Das Produkt zeigt im ^{31}P -NMR Spektrum (CD_3CN) ein Signal bei 76.4 ppm. Im Vergleich zum 1:1-Komplex **3** ist das Signal um 2 ppm zu höherem Feld verschoben, im Vergleich zu **1** aber immer noch um 2 ppm zu tiefem Feld. Auch hier zeigt ein Vergleich der ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren mit **1** keine großen Veränderungen. Zusätzlich ist das Signal der Mesylgruppe des Dimesylamidations bei 2.94 ppm bzw. 42.55 ppm zu beobachten. Das Massenspektrum beweist die Bildung des 2:1 Komplexes. Das Signal mit einer Intensität von 100% liegt bei $m/z = 491$ und ist dem $[\text{Ag}(i\text{Pr}_3\text{PS})_2]^+$ Kation zuzuordnen.

Röntgenstrukturanalyse von Bis(triisopropylphosphansulfid)-silber(I)dimesylamid 5

Die farblosen Einkristalle wurden durch Diffusionskristallisation aus Acetonitril/Pentan bei $-15\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten. Aufgrund der geringeren Stabilität des Kristalls (der verwendete Einkristall zersetzte sich trotz des Tieftemperaturexperimentes langsam im Röntgenstrahl, der Einkristall schmilzt bei RT) wurden Daten erhalten, die zu einer ungenügenden Strukturlösung führten. Die vorliegende Struktur kann somit nur als Beleg für die Konnektivität und Topologie des Produktes **5** herangezogen werden.

Die Röntgenstrukturanalyse von Komplex **5** zeigt eine neutrale molekulare Struktur (s. *Abbildung 3.1.5*). Die Struktur von **5** unterscheidet sich somit von der molekular-ionischen Struktur des 2:1-Komplexes (**31**) von Silber(I)dimesylamid mit Triisopropylphosphantellurid Liganden ^[77]. In dem „unsymmetrischen Dimer“ (**31**) ist eine Dimesylamidgruppe kovalent an einem Silberatom gebunden, während die zweite Gruppe als Ion vorliegt.

Verbindung **5** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$. Die Elementarzelle enthält acht Moleküle; somit besteht die asymmetrische Einheit aus vier Triisopropylphosphansulfid-silber(I)dimesylamid-Molekülen (s. *Abbildung 3.1.6*). Da die Verbindung **5** als racemischer Zwilling kristallisiert, wurde der entsprechende Absolutstrukturparameter nach FLACK für dieses System auf einen Wert von $x = 0.39(4)$ verfeinert.

Das Zentralatom (Ag^+) befindet sich wie in dem 1:1-Komplex durch die Koordinierung von zwei Triisopropylphosphansulfid-Liganden (**1**) und einer Dimesylamidgruppe in einer

trigonal-planaren Umgebung. In diesem Fall sind die $i\text{Pr}_3\text{PS}$ -Liganden **1** jedoch terminal und nicht überbrückend an das Silberatom gebunden.

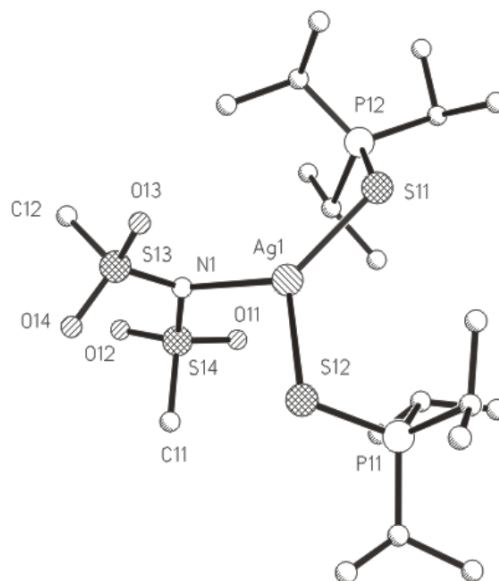


Abbildung 3.1.5 Struktur von Bis(triisopropylphosphansulfid)-silber(I)dimesylamid (**5**) im Kristall. (Die Atomen werden als Kreise mit willkürlichem Radius dargestellt. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet).

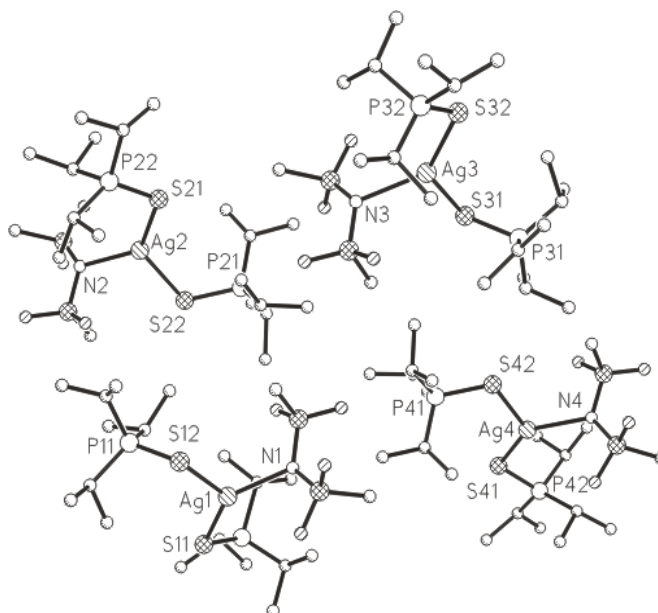


Abbildung 3.1.6 Die vier asymmetrischen Einheiten aus der Elementarzelle von Komplex **5**. (Die Atomen werden als Kreise mit willkürlichem Radius dargestellt).

Die Silber-Schwefel-Bindungen in den vier asymmetrischen Einheiten liegen zwischen 243.1 pm und 252.1 pm (*s. Tabelle 3.1.4*). Sie sind somit kürzer als die Ag-S-Bindungen in

2 (z. V. 250.0 bis 268.5 pm), jedoch länger als die Bindungen in den linear koordinierten Silber(I)-Komplexen [74] Ag-S 238.1 pm, [85] Ag-S 238.2 pm. Die Phosphor-Schwefel-Abstände liegen zwischen 195.6 pm und 203.8 pm und sind somit länger als die entsprechenden Bindungen in **1**. Zwischen den Phosphor-Schwefel-Bindungen und den Silber-Schwefel-Bindungen ist keine Korrelation zu beobachten. Die kürzeren P-S-Bindungen sind nicht mit den längeren Ag-S-Bindungen im selben Molekül vergleichbar.

Einheiten	Bindungslänge [pm]		Bindungswinkel [°]	
Molekül 1	Ag1 – S11	249.7		
	Ag1 – S12	252.1	S11 – Ag1 – S12	122.5
	Ag1 – N1	233.9	S11 – Ag1 – N1	132.3
	S11 – P11	203.8	S12 – Ag1 – N1	104.6
	S12 – P12	198.7		
Molekül 2	Ag2 – S21	247.0		
	Ag2 – S22	251.0	S21 – Ag2 – S22	123.2
	Ag2 – N2	233.6	S21 – Ag2 – N2	132.0
	S21 – P21	192.2	S22 – Ag2 – N2	102.6
	S22 – P22	199.7		
Molekül 3	Ag3 – S31	251.3		
	Ag3 – S32	246.5	S31 – Ag3 – S32	126.5
	Ag3 – N3	242.9	S31 – Ag3 – N3	130.0
	S31 – P31	198.4	S32 – Ag3 – N3	103.3
	S32 – P32	197.9		
Molekül 4	Ag4 – S41	243.1		
	Ag4 – S42	248.3	S41 – Ag4 – S42	126.0
	Ag4 – N4	234.7	S41 – Ag4 – N4	133.1
	S41 – P41	195.6	S42 – Ag4 – N4	100.3
	S42 – P42	201.0		

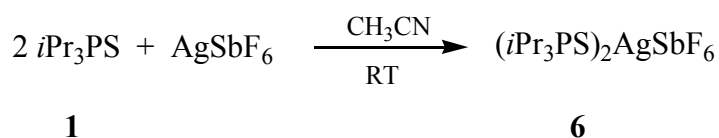
Tabelle 3.1.4 Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **5**.

Die Dimesylamid-Anionen sind wie in Komplex **2** über die N-Atome kovalent an das Silberatom gebunden. Die Ag–N-Abstände gehen von 233.9 pm bis 242.9 pm. Sie sind somit um 12 bis 20 pm länger als die Ag–N-Bindungen im 1:1-Komplex **2**. Diese Differenz

ist auf eine stärkere Koordinierung der Phosphansulfid-Liganden an das Silberatom gegenüber der Dimesylamidgruppe (Ag1-N1 222.0 pm und Ag2-N2 222.5 pm im Komplex **2**) zurückzuführen.

3.1.2.2 2:1-Umsetzung von Triisopropylphosphansulfid mit Silber(I)-hexafluoroantimonat

Die Beeinflussung der Ag-S-Koordination durch das Gegenion kann gut beobachtet werden, wenn statt des Dimesylamidanions das Hexafluoroantimonatanion gewählt wird. Silberhexafluoroantimonat ist ein gut lösliches Salz, das gegenüber Luftfeuchtigkeit sehr empfindlich ist.



Die 2:1-Reaktion zwischen $i\text{Pr}_3\text{PS}$ (**1**) und Silber(I)hexafluoroantimonat wurde unter den gleichen Bedingungen durchgeführt wie die Umsetzungen mit Silber(I)dimesylamid. Nach 24 Stunden wurde die Reaktionslösung filtriert und das Lösemittel entfernt. Der gewünschte Komplex **6** konnte als weißer Feststoff isoliert werden. Die Elementaranalyse von **6** zeigt sehr gute Übereinstimmungen zwischen den gefundenen und berechneten Werten (s. *Tabelle 3.1.5*). Es wurde auch die 1:1-Umsetzung von Silber(I)hexafluoroantimonat mit Triisopropylphosphansulfid (**1**) versucht. Hier liegen die Werte der Elementaranalysen des als weißen Feststoffs isolierten Komplexes jedoch immer zwischen den Werten von 1:1 und 2:1 Komplexen.

EA	Gefundene Werte [%]		Berechnete Werte [%]	
	C	H	C	H
$(i\text{Pr}_3\text{PS})\text{AgSbF}_6$ (7)	24.37	4.47	20.17	3.95
$(i\text{Pr}_3\text{PS})_2\text{AgSbF}_6$ (6)	29.68	5.87	29.69	5.81

Tabelle 3.1.5 Elementaranalytische Zusammensetzung der 1:1- und 2:1-Komplexe von Triisopropylphosphansulfid (**1**) mit AgSbF_6 .

Die Massenspektren der beiden Komplexe zeigen ein Signal mit einer Intensität von 100% bei $m/z = 493$, was für die Bildung von zweifach koordiniertem Silber(I) in $[\text{Ag}(i\text{Pr}_3\text{PS})_2]^+$

spricht. Für die 1:1-Umsetzung besitzt das Signal von $[\text{Ag}(\text{iPr}_3\text{PS})]^+$ bei $m/z = 299$ eine Intensität von 90%, während bei der 2:1-Umsetzung die Intensität bei $m/z = 299$ 35% beträgt.

Es bleibt noch die Frage offen, ob bei der Umsetzung von einem Äquivalent iPr_3PS (**1**) mit einem Äquivalent Silberhexafluoroantimonat wirklich der 1:1-Komplex $[(\text{iPr}_3\text{PS})\text{AgSbF}_6]$ gebildet wird. Um diese Frage zu klären, wurden weitere NMR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt.

Komplexe	$(\text{iPr}_3\text{PS})\text{AgSbF}_6$ (7)	$(\text{iPr}_3\text{PS})_2\text{AgSbF}_6$ (6)	iPr_3PS (1)
$\delta^{31}\text{P}$ -NMR CD ₃ CN - ppm	77.46	77.52	74.11

Tabelle 3.1.6 ^{31}P -NMR-Verschiebungen von Triisopropylphosphansulfid-silber(I)hexafluoroantimonat-Komplexen.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum der 1:1-Reaktionslösung kann ein scharfes Signal bei 77.46 ppm beobachtet werden. Dieses Signal ist im Vergleich zu **1** (74.11 ppm) um 3.3 ppm zu tieferem Feld verschoben. Weil die chemische Verschiebung des isolierten 2:1 Komplexes (**6**) bei 77.52 ppm liegt (s. *Tabelle 3.1.6*), konnten auch mit Hilfe der ^{31}P -NMR-Spektroskopie keine neuen Beweise für die Bildung des 1:1-Komplexes erbracht werden.

Röntgenstrukturanalyse von Bis(triisopropylphosphansulfid)-silber(I)-hexafluoroantimonat 6

Per Evaporationsmethode aus Acetonitril konnten farblose Einkristalle von **6** isoliert werden, die für die RSA geeignet waren. Bis(triisopropylphosphansulfid)-silber(I)hexafluoroantimonat (**6**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Die Elementarzelle enthält vier Einheiten. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem $[\text{Ag}(\text{iPr}_3\text{PS})_2]^+$ Kation und einem SbF_6^- Anion (s. *Abbildung 3.1.7*).

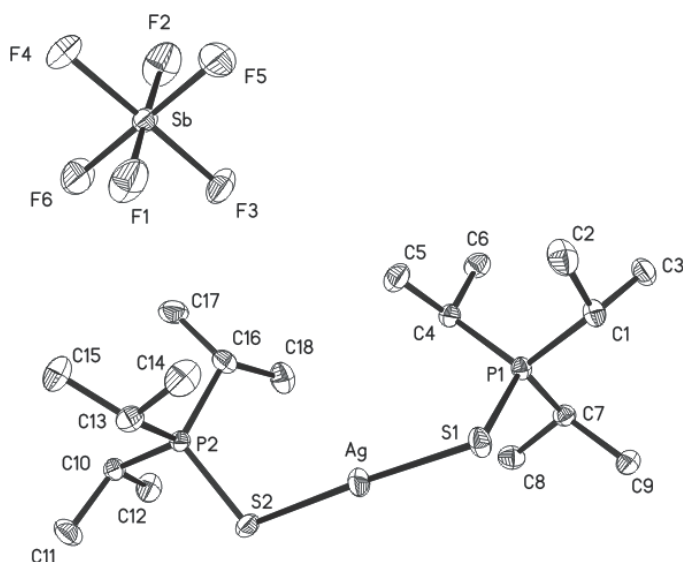


Abbildung 3.1.7 Struktur von Bis(triisopropylphosphansulfid)-silber(I)hexafluoroantimonat (**6**) im Kristall. (Schwingungsellipsoide geben 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit wieder. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet).

Der 2:1 Komplex **6** zeigt in der Festkörperstruktur fast lineare kationische S-Ag-S-Einheiten. Die Verbindung der linearen Einheiten über Schwefel-Silber-Wechselwirkungen führt zu polymeren Zick-Zack-Ketten (*s. Abbildung 3.1.8*).

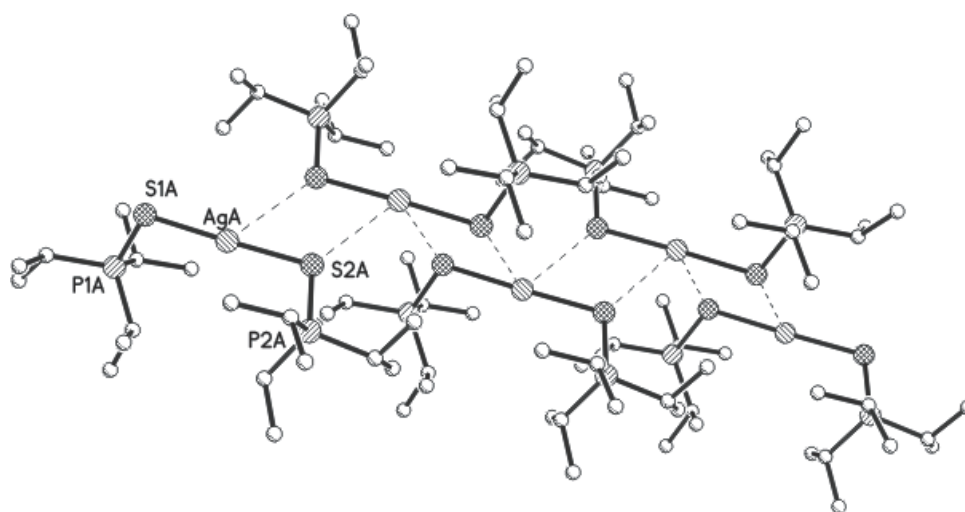


Abbildung 3.1.8 Ausschnitt aus der Packung von Bis(triisopropylphosphansulfid)-silber(I)hexafluoroantimonat (**6**). (Die Atomen werden als Kreise mit willkürlichem Radius dargestellt. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet).

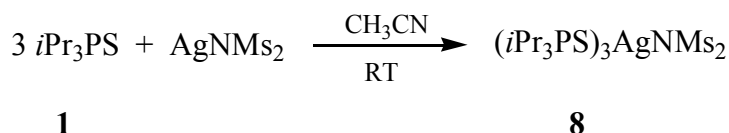
Der S1-Ag-S2-Winkel liegt mit 176.9° auffällig nahe bei 180° . Die Ag-S-Wechselwirkungen zwischen diesen fast linearen Einheiten zeigen sowohl kurze Abstände von 323.5 pm als auch lange Abstände von 352.7 pm. Die Ag-S-Bindungen in **6** sind mit Ag-S1 239.2 pm und Ag-S2 238.7 pm viel kürzer als die Ag-S-Bindungen in **3** (245 pm; terminale *i*Pr₃PS-Liganden, Ag tetraedisch verzerrt koordiniert). Auch in Komplex **5** (243.1 pm und 252.1 pm; terminale *i*Pr₃PS-Liganden) mit trigonal-planar koordinierten Silberatomen, oder in Komplex **2** (250.0 bis 268.5 pm; überbrückende *i*Pr₃PS-Liganden) haben die Silber-Schwefel-Bindungen längere Abstände.

In der Literatur sind auch einige Beispiele zu finden, in denen die kationischen S-Ag-S-Einheiten zu polymeren (z. V. [93] $[\text{Ag}(\text{ATT})_2]^+$: Ag-S#1 263.6 pm; Ag-S#2 273.5 pm) oder dimeren Ketten (z. V. [94] $[\text{Ag}((\text{N-diethylaminothiocarbonyl})\text{-benzamidin})_2]^+$ Ag-S#1 303.4 pm; Ag#1-S1 304.6 pm) führen. Es gibt auch Beispiele, in denen die kationischen linearen Einheiten keine dimere oder polymere Ketten bilden^[74]. Die Schwefel-Phosphor-Bindungen betragen 201.8 pm und 202.1 pm. Sie sind somit vergleichbar mit den Bindungen in den Komplexen **2** und **3**.

Silber-Silber-Wechselwirkungen konnten nicht beobachtet werden. Die kürzesten Ag-Ag-Abstände (461.4 pm und 492.1 pm) sind viel länger als doppelte van-der-Waals-Radius des Silberatoms (344 pm).

3.1.2.3 3:1-Umsetzung von Triisopropylphosphansulfid mit Silber(I)dimesylamid

Die Umsetzung von drei Äquivalenten Triisopropylphosphansulfid (**1**) mit einem Äquivalent Silber(I)dimesylamid in Acetonitril bei RT führt zu dem gewünschten 3:1-Komplex **7**. Die Verbindung **7** wurde als farbloses Öl isoliert. Weder durch Diffusionskristallisation aus CH₃CN/Pentan noch aus CH₂Cl₂/Pentan konnten Einkristalle erhalten werden.



Das Produkt **7** wurde mit Hilfe spektroskopischer Methoden charakterisiert. Das ³¹P-NMR-Spektrum (CD₃CN) zeigt ein scharfes Signal bei 75.4 ppm, das im Vergleich zu **1** nur um 1 ppm zu tieferem Feld verschoben ist (s. Tabelle 3.1.7).

Komplexe	(<i>i</i> Pr ₃ PS)AgNMs ₂ (3)	(<i>i</i> Pr ₃ PS) ₂ AgNMs ₂ (5)	(<i>i</i> Pr ₃ PS) ₃ AgNMs ₂ (8)	<i>i</i> Pr ₃ PS (1)
δ ³¹ P-NMR CD ₃ CN-(ppm)	78.30	76.40	75.40	74.11

Tabelle 3.1.7 ³¹P-NMR-Verschiebungen von Triisopropylphosphansulfid-silber(I)dimesylamid-Komplexen.

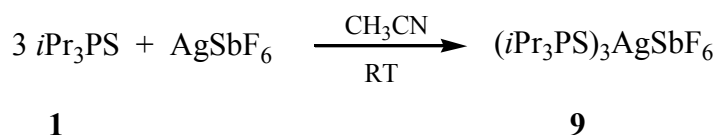
Das Massenspektrum zeigt das Signal für [Ag(*i*Pr₃PS)₂]⁺ mit einer Intensität von 100% bei *m/z* = 491. Für das [Ag(*i*Pr₃PS)₃]⁺ Kation konnte kein Signal im Massenspektrum gefunden werden. Diese Beobachtung beweist eine schwache Koordination des dritten Liganden **1** in Komplex **8**. Dagegen weisen die gefundenen Werte der Elementaranalyse die Bildung des 3:1 Komplexes nach, obwohl für Stickstoff und Schwefel etwas zu hohe Werte gefunden wurden.

EA	Gefundene Werte [%]				Berechnete Werte [%]			
	C	H	N	S	C	H	N	S
(<i>i</i> Pr ₃ PS) ₃ AgNMs ₂ (8)	39.74	7.99	1.91	20.29	40.69	8.13	1.64	18.69
(<i>i</i> Pr ₃ PS) ₂ AgNMs ₂ (5)	36.02	7.13	-	-	36.14	7.28	-	-

Tabelle 3.1.8 Elementaranalytische Zusammensetzung der Komplexe (**5**) und (**8**).

3.1.2.4 3:1-Umsetzung von Triisopropylphosphansulfid mit Silber(I)-hexafluoroantimonat

Um die Bildung der 3:1-Komplexe durch Röntgenstrukturanalyse zu belegen, wurden wie bei den 2:1-Komplexen die Dimesylamidanionen gegen Hexafluoroantimonatanionen ausgetauscht. Der wenig nukleophile Charakter des Hexafluoroantimonatanions führt auch hier zu einem ionischen 3:1-Komplex **9**, der als weißer Feststoff aus Pentan ausgefällt und isoliert wurde.



Das Massenspektrum zeigt das Signal mit der höchsten Intensität wie bei Komplex **7** bei $m/z = 491$, was für die Bildung eines 2:1-Komplexes spricht. Das Spektrum zeigt keine Signale, die für die Bildung eines $[\text{Ag}(\text{iPr}_3\text{PS})_3]^+$ -Kations sprechen könnten.

Durch spektroskopische Methoden konnten auch in diesem Fall keine eindeutigen Hinweise für die Bildung des entsprechenden 3:1-Komplexes gewonnen werden.

Komplexe	$(\text{iPr}_3\text{PS})_2\text{AgSbF}_6$ (6)	$(\text{iPr}_3\text{PS})_3\text{AgSbF}_6$ (9)	iPr_3PS (1)
$\delta^{31}\text{P-NMR}$ $\text{CD}_3\text{CN}-(\text{ppm})$	77.52	76.79	74.11

Tabelle 3.1.9 ^{31}P -NMR-Verschiebungen von Triisopropylphosphansulfid-silber(I)hexafluoroantimonat-Komplexen.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum (CD_3CN) zeigt ein scharfes Signal bei 76.79 ppm, das im Vergleich zu **1** um 2.5 ppm zu tieferem Feld verschoben ist (s. *Tabelle 3.1.9*).

Die Werte der Elementaranalyse sprechen für die Bildung von Komplex **9**. Es gelang die Kristallisation von Komplex **9** aus Acetonitril. Die farblosen Einkristalle waren für die Röntgenstrukturanalyse hinreichend.

Röntgenstrukturanalyse von Tris(triisopropylphosphansulfid)-silber(I)-hexafluoroantimonat 9

Wie erwartet zeigt die Festkörperstruktur von Tris(triisopropylphosphansulfid)-silber(I)-hexafluoroantimonat (**9**) eine ionische Zusammensetzung. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem $[\text{Ag}(\text{iPr}_3\text{PS})_3]^+$ -Kation und dem Hexafluoroantimonatanion (s. *Abbildung 3.1.9*). Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Die Elementarzelle enthält vier Einheiten.

Das Kation besteht aus einem Silberatom, das von drei Triisopropylphosphansulfid-Liganden trigonal-planar umgeben ist. Die Winkel am Silberatom betragen: S1-Ag-S2 122.9° , S2-Ag-S3 122.7° und S1-Ag-S3 113.5° . Sie zeigen somit eine Abweichung von der idealen trigonal-planaren Struktur.

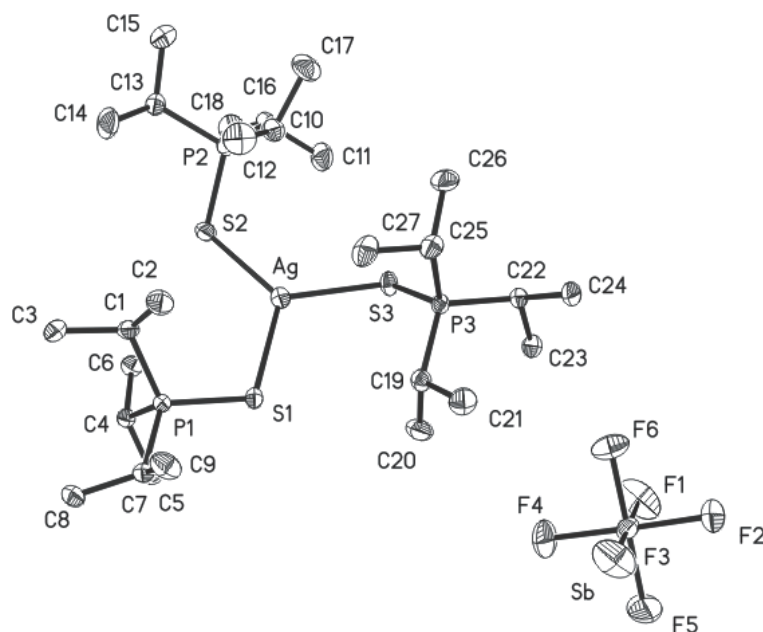


Abbildung 3.1.9 Struktur von **9** im Kristall. (Schwingungsellipsoide geben 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit wieder. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet).

Alle drei Silber-Schwefel-Bindungen besitzen fast gleiche Längen. Diese liegen zwischen 248.7 und 249.6 pm und sind somit um 10 ppm länger als die Bindungen in dem 2:1 Komplex (**6**). Die Phosphor-Schwefel-Bindungen haben die gleiche Länge wie in Komplex **6**. Im Packungsbild von Komplex **9** sind keine besonderen Schwefel-Wasserstoff-Wechselwirkungen zu beobachten. Die gute Kristallisation von Komplex **9** ist auf die vielen Fluorid-Wasserstoff-Brücken zurückzuführen.

3.2 Untersuchung von Komplexen von Kupfer(I)halogeniden mit Triisopropylphosphansulfid

Kupfer(I) ist wie Silber(I) ein d^{10} -Metall-Ion. In Reaktionen reagiert Kupfer(I) meistens als weiche Lewis-Säure mit weichen Lewis-Basen (wie z.B: Sulfidionen, Thiolate, tertiäre Phosphansulfide, heterocyclische Thione, Thiosemicarbazone). Die Komplexe von Phosphansulfiden mit Kupfer(I) werden schon seit langer Zeit untersucht. Die ersten Veröffentlichungen wurden Anfang der 60er Jahre von Dalziel et al. publiziert. Hierbei handelt es sich um 1:1-Komplexe Ph_3PCuCl und Ph_3PCuBr [23]. Diese konnten auch mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden. Komplexe mit Kupferiodid konnten jedoch nicht beobachtet werden. Die Stabilität der 1:1-Komplexe in Lösung ist gering. Die Komplexe werden ohne Überschuss von Phosphansulfid-Liganden unter Freisetzung des entsprechenden Kupferhalogenids und des freien Liganden zersetzt. Auch mit einem Überschuss an Ligand konnte die Bildung von 2:1-Komplexen nicht beobachtet werden.

In der Literatur sind bereits viele Veröffentlichungen publiziert, die zeigen, dass R_3PS ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}, \text{p-Tol}$) stabile Komplexe mit weichen Metallen bildet. So konnte auch bei Phosphansulfiden mit Dimethylamin- oder Methylgruppen eine schnelle Reduktion von Cu(II) oder Au(III) zum entsprechenden Metall in der Oxidationsstufe +I beobachtet werden. Mit Ethyl- und Isopropylgruppen an Phosphor wurde dagegen eine langsame Reduktion beobachtet, während am Phosphoratom gebundene Phenylreste zu keiner Reduktion von Kupfer (II) führen [25, 95]. Seit der Komplex $(\text{Me}_3\text{PS})_3\text{Cu}^+\text{ClO}_4^-$ als erster Kupfer(I)-Komplex mit Phosphansulfid-Liganden mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert wurde [96], konnten viele andere Strukturen dieser Art $\{[(\text{R}_3\text{PS})_3\text{Cu}]^+ \text{X}^-\}$; $\text{X} = \text{BF}_4^-, \text{NO}_3^-$; $\text{R} = i\text{Pr}, \text{Et}, \text{Ph}, \text{Me}_2\text{N}$ aufgeklärt werden [24, 25].

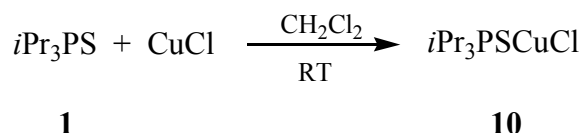
J. Tiethof hat 1972 die erste trimere Struktur eines 1:1-Komplexes mit einem Kupferhalogenid veröffentlicht. Diese zeigt einen Cu_3S_3 -Sechsring mit verzerrter Sesselform und verbrückenden Phosphansulfid-Liganden [97]. Eine ähnliche Struktur mit einer verzerrten Sesselkonformation des Cu_3S_3 -Sechsrings ist auch bei Hermann zu beobachten [98]. Diese Sesselform scheint die häufigste Konformation für $(\mu\text{-SR})_3\text{M}_3$ -Ringe zu sein, obwohl vereinzelt auch andere Konformationen wie die planare Anordnung (z. B. $[(\mu\text{-SPh})_3\text{Fe}_3\text{Cl}_6]^{3-}$ [99]) oder die Twistform (z. B. $(\mu\text{-SPh})_3\text{Cu}_3(\text{PPh}_3)_4$ [100]) beobachtet werden.

Die 2:1-Komplexe konnten mit Hilfe spektroskopischer Methoden nachgewiesen werden. Die Charakterisierung durch Röntgenstrukturanalyse ist hierbei jedoch sehr eingeschränkt. Auch eine Komplexbildung von Kupfer durch vier einzähnige Phosphansulfid-Liganden konnte noch nicht mittels Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen werden.

Komplexe, in denen die Kupferatome zu vier Schwefelatomen koordiniert sind, konnten leicht mit zweizähnigen Phosphansulfid-Liganden ($R_2P(S)-R_2P(S)$ oder $R_2P(S)CH_2-R_2P(S)$) gebildet werden ^[95, 101, 102]. Dreifach koordinierte Kupferatome wurden in Komplexen der Form LMX (L = zweizähniger Ligand, $X = Cl$; $[Cu\{CH_2(PPh_2S)_2\}Cl]$) von Ainscough publiziert ^[103]. Ein Beispiel von Komplexen der Zusammensetzung $LL'CuX$ (L = einzähniger Ligand Ph_3PS , $L' = CH_3CN$, $X = I$) wurde als Dimer $[Cu(\mu-I)(Ph_3PS)(CH_3CN)]_2$ von T. Lobana 2001 veröffentlicht ^[104]. Dieser Komplex ist ein Dimer mit verzerrt tetraedrisch koordinierten Kupferatomen. Dagegen wurden Komplexe der Zusammensetzung L_2CuX (L = einzähniger Ligand R_3PS und $X=Cl, Br, I$) noch nicht strukturell charakterisiert.

3.2.1 1:1-Umsetzung von Triisopropylphosphansulfid mit Kupfer(I)chlorid

Die heterogene Reaktion zwischen Kupfer(I)chlorid und Triisopropylphosphansulfid in Dichlormethan bei RT führt mit guten Ausbeuten zu dem entsprechenden 1:1-Komplex **10**.



Die nach dem oberen Schema durchgeführte Umsetzung wurde nach 24 Stunden ^{31}P -NMR-spektroskopisch untersucht. Es findet sich eine ^{31}P -NMR aktive Spezies, die ein Signal bei 72.80 ppm zeigt (z. V. iPr_3PS : 72.47 ppm). Durch die geringe Differenz von 0.3 ppm zwischen dem Signal von Ligand **1** und dem Signal von Verbindung **10** im ^{31}P -NMR-Spektrum kann die Bildung von **10** nicht eindeutig nachgewiesen werden.

Die Elementaranalyse von Triisopropylphosphansulfid-kupfer(I)chlorid zeigt für Kohlenstoff und Wasserstoff Werte, die den theoretischen Werten ähnlich sind. Das Massenspektrum zeigt das Signal mit einer Intensität von 100% bei $m/z = 447$. Dieses Signal ist dem $[Cu(iPr_3PS)_2]^+$ Kation zuzuordnen. Das Signal für das $[Cu(iPr_3PS)]^+$ -Kation erscheint mit einer Intensität von 40% bei $m/z = 255$.

Röntgenstrukturanalyse von Triisopropylphosphansulfid-kupfer(I)chlorid **10**

Die Kristallisation aus Dichlormethan bei RT führt zu farblosen Einkristallen, die für die RSA geeignet sind. Verbindung **10** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P-1$. Die Elementarzelle enthält zwei dimere Einheiten; die asymmetrische Einheit besteht aus zwei Triisopropylphosphansulfid-kupfer(I)chlorid-Einheiten, die durch die Symmetrieeoperatoren $[-x-1, -y, -z]$ bzw. $[-x, -y+1, -z+1]$ inversionssymmetrische Dimere generieren (s. *Abbildung 3.2.1*).

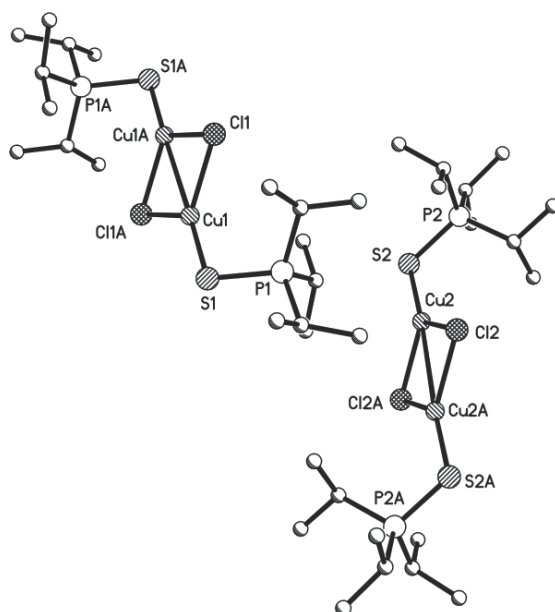


Abbildung 3.2.1 Struktur von **10** im Kristall. (Die Atomen werden als Kreise mit willkürlichem Radius dargestellt. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet).

Die dimere Struktur besteht aus einem planaren 4-Ring, der aus zwei Kupfer- und zwei Chloratomen gebildet ist, sowie terminalen Triisopropylphosphansulfid-Liganden. Diese sind zur S-Cu-Cl-Cu# Ebene transoid orientiert. In beiden asymmetrischen Einheiten sind die Atome S-Cu-Cu#-S# linear angeordnet.

Die Phosphansulfid-Liganden stehen nicht senkrecht zur S-Cu-Cl-Cu# Ebene. In der asymmetrischen Einheit 1 beträgt der Torsionswinkel P1-S1-Cu1-Cl1 43.4° , während die zweite asymmetrische Einheit einen Winkel P2-S2-Cu2-Cl2 von 30.4° aufweist.

Die dimere Struktur von **10** mit terminalen Triisopropylphosphansulfid-Liganden steht im Gegensatz zur Struktur des Komplexes aus Trimethylphosphansulfid und Kupfer(I)chlorid.

Dieser Komplex weist nämlich eine trimere Struktur auf, in der die Chloratome terminal an die Kupferatome gebunden sind. Die Phosphansulfid-Liganden überbrücken zwei Kupferatome durch Bildung von Cu_3S_3 -Ringen ^[25] (s. *Abbildung 3.2.2*).

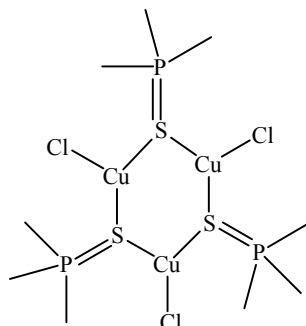


Abbildung 3.2.2 Struktur von $[\text{Me}_3\text{PSCuCl}]_3$ Komplexen.

Die Kupfer-Chlor-Bindungen in Komplex **9** haben im ersten Dimer Werte von Cu1-Cl1 228.8 pm und Cu1-Cl1# 230.6 pm. Das zweite Dimer hat Bindungslängen von Cu2-Cl2 228.7 pm und Cu2-Cl2# 232.5 pm. Auch bei den Schwefel-Kupfer-Bindungslängen sind kleine Unterschiede zwischen den beide Einheiten der Verbindung zu beobachten (Cu1-S1 218.6 pm; Cu2-S2 218.3 pm).

$[(i\text{Pr}_3\text{PS})\text{CuCl}]_2$	Bindungslänge [pm]		Bindungswinkel [°]	
Einheit 1	Cu1- Cl1	228.8	Cu1-S1-P1	104.24
	Cu1- Cl1#	230.6	Cl1-Cu1-Cl1#	100.0
	Cu1- S1	218.6	Cu1-Cl1-Cu1#	79.9
	S1-P1	200.9		
	Cu1...Cu1#	295.2		
Einheit 2	Cu2- Cl2	228.7	Cu2-S2-P2	108.5
	Cu2- Cl2#	232.5	Cl2-Cu2-Cl2#	97.8
	Cu2- S2	218.3	Cu2-Cl2-Cu2#	82.6
	S2-P2	201.4		
	Cu2...Cu2#	304.6		

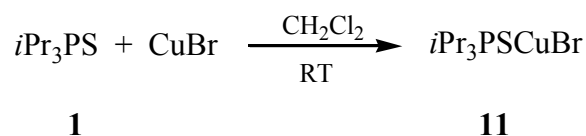
Tabelle 3.2.1 Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **10**.

Die koordinierten Triisopropyl-phosphansulfid-Liganden zeigen in Vergleich zu **1** keine große Veränderung. Der P1-S1-Cu1 Winkel ist mit 104.2° um 4° kleiner als der P2-S2-Cu2 108.5°. Winkel in der zweiten Einheit.

Die beiden Kupferatome der ersten Einheit befinden sich in einem Abstand von 295.2 pm, während der Abstand in der zweiten Einheit 304.6 pm beträgt. Beide Werte sind größer als die Summe der van-der-Waals-Radien des Kupferatoms (280 pm), liegen jedoch noch im Grenzbereich von Kupfer-Kupfer Wechselwirkungen. Die gute Kristallisation von Komplex **9** ist auf die Bildung von vielen C-H...Cl-Wasserstoff-Brücken zurückzuführen (s. *Tabelle 5.3.14*).

3.2.2 1:1-Umsetzung von Triisopropylphosphansulfid mit Kupfer(I)bromid

Die 1:1-Umsetzung von Triisopropylphosphansulfid mit Kupfer(I)bromid wurde unter den gleichen Bedingungen durchgeführt wie die Darstellung von Komplex **10**. Im ³¹P-NMR-Spektrum kann man nach 24 Stunden ein scharfes Signal bei 73.10 ppm beobachten.



Dieses Signal zeigt in Vergleich zu **1** einen Unterschied von 0.7 ppm in der ³¹P-NMR-Verschiebung. Die Elementaranalyse und das Massenspektrum sind mit der Bildung des 1:1-Komplexes konsistent. Per Evaporationsmethode aus Dichlormethan konnten farblose Einkristalle von Triisopropylphosphansulfid-kupfer(I)bromid isoliert werden, die für die RSA geeignet waren.

Röntgenstrukturanalyse von Triisopropylphosphansulfid-kupfer(I)bromid 11

Anders als der 1:1-Komplex von Kupfer(I)chlorid, kristallisiert **11** in der rhomboedrischen Raumgruppe *R*-3 mit achtzehn dimeren Einheiten in der hexagonalen Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem Dimer von Triisopropylphosphansulfid-kupfer(I)bromid-Molekülen (s. *Abbildung 3.2.3*); somit weist **11** keine spezielle Symmetrie auf.

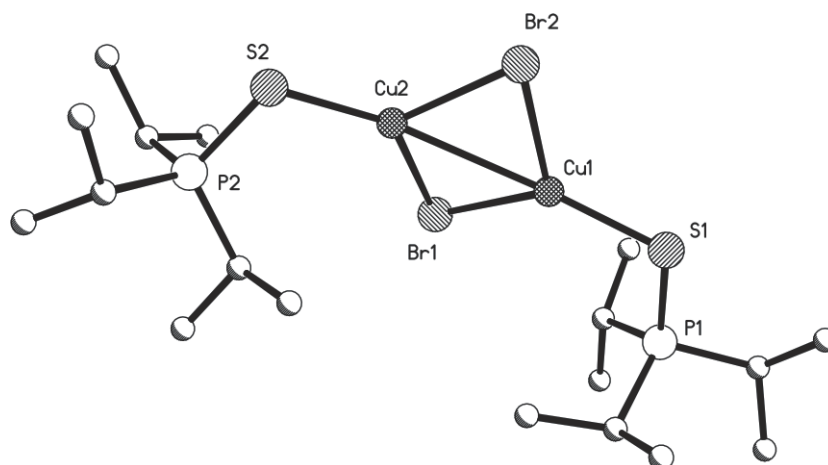


Abbildung 3.2.3 Struktur von Triisopropylphosphansulfid-kupfer(I)bromid **11** im Kristall. (Die Atomen werden als Kreise mit willkürlichem Radius dargestellt. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet).

Bei der 1:1-Umsetzung von $i\text{Pr}_3\text{PS}$ mit Kupfer(I)bromid wird wie bei der Darstellung von **10** aus Kupfer(I)chlorid eine dimere Verbindung gebildet.

Die dimere Struktur von **11** weist einen unsymmetrischen nicht-planaren Cu_2Br_2 -Kern auf. Die Triisopropylphosphansulfid-Liganden sind nicht mehr in *trans*-Position zur imaginären S1-Cu1-Br1-Cu2 Ebene orientiert. Der Winkel zwischen der S1-Cu1- und der S2-Cu2- Bindung beträgt 169.32° (s. *Abbildung 3.2.4*).

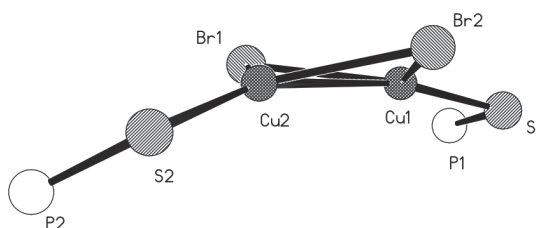


Abbildung 3.2.4 Reduzierte Struktur von **11**. (Die Atomen werden als Kreise mit willkürlichem Radius dargestellt. Die Kohlenstoffatomen und die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet).

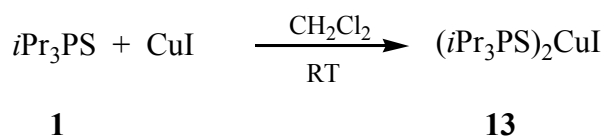
Die Kupfer-Brom-Bindungen haben eine Länge zwischen 240.4 pm und 244.3 pm. Die Kupfer-Schwefel-Bindungen sind mit 219.0 pm und 220.3 pm etwas länger als die Bindungen in Komplex **10** (Cu-S: 218 pm).

Bindungslänge [pm]		Bindungswinkel [°]	
Cu1- Br1	240.4	Cu1-S1-P1	108.0
Cu1- Br2	242.2	Cu2-S2-P2	109.4
Cu2- Br1	241.8	Br1-Cu1-Br2	104.6
Cu2- Br2	244.3	Br1-Cu2-Br2	103.5
Cu1- S1	219.0	Cu1-Br1-Cu2	73.2
Cu2-S2	220.3	Cu1-Br2-Cu2	74.5
S1-P1	200.8		
S2-P2	201.3		
Cu1...Cu2	287.7		

Tabelle 3.2.2 Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **11**.

Obwohl Bromatome größer als Chloratome sind, ist der Kupfer-Kupfer Abstand mit 287.7 pm in Komplex **11** viel kürzer als in Komplex **10** (Cu...Cu# 295 und 304 pm). Dieser Wert liegt somit an der Grenze der Summe der van-der-Waals-Radien (280 pm).

3.2.3 1:1-Umsetzung von Triisopropylphosphansulfid mit Kupfer(I)iodid



Die 1:1-Umsetzung von **1** mit Kupfer(I)iodid wurde analog der Darstellung von **10** und **11** durchgeführt. Nach 24 Stunden kann noch eine signifikante Menge an CuI im Reaktionskolben beobachtet werden. Auch wenn man die Reaktion über mehrere Tage Rühren lässt, bleibt die Menge an CuI unverändert. Nach Filtration der Reaktionslösung wurde aus der gelben Lösung ein gelber Niederschlag isoliert.

Das Massenspektrum zeigt die Bildung des 2:1-Komplexes an. Das Signal bei $m/z = 448$ mit einer Intensität von 100% ist dem $[\text{Cu}(i\text{Pr}_3\text{PS})_2]^+$ Kation zuzuordnen. Daneben wurden kleine Signale bei $m/z = 640$ $[\text{Cu}(i\text{Pr}_3\text{PS})_3]^+$ und $m/z = 830$ $[\text{Cu}_3\text{I}_2(i\text{Pr}_3\text{PS})_2]^+$ beobachtet. Das Auftreten dieser Signale weist auf die Bildung von Oligomeren mit einer größeren Zahl als zwei, wahrscheinlich 3 oder 4, hin.

Die Kohlenstoff- und Wasserstoffwerte der Elementaranalyse von $(i\text{Pr}_3\text{PS})\text{CuI}$ (**12**) liegen zwischen den berechneten Werten von 1:1- und 2:1-Komplexen (s. *Tabelle 3.2.3*).

EA	Gefundene Werte [%]			Berechnete Werte [%]		
	C	H	S	C	H	S
$(i\text{Pr}_3\text{PS})\text{CuI}$	32.77	6.23	10.15	28.24	5.53	8.38
$(i\text{Pr}_3\text{PS})_2\text{CuI}$	37.27	7.03	11.69	37.60	7.36	11.15

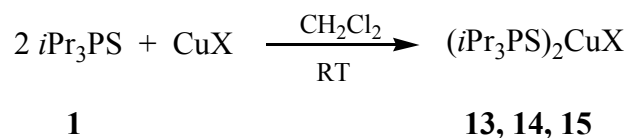
Tabelle 3.2.3 Elementaranalytische Zusammensetzung der 1:1- und 2:1-Komplexe von Triisopropylphosphansulfid (**1**) mit CuI.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum ist ein Signal bei 72.44 ppm zu beobachten, das sich jedoch kaum von dem Signal von **1** unterscheidet (s. *Tabelle 3.1.6*).

Aus dem gelben Niederschlag wurden mittels Evaporationsmethode aus Dichlormethan gelbe Einkristalle erhalten, deren RSA das Vorliegen des 2:1-Komplexes bewiesen.

3.2.4 2:1-Umsetzung von Triisopropylphosphansulfid mit Kupfer(I)-halogeniden

Wie bereits in *Kap 3.2.3* erwähnt, wurden durch 1:1-Reaktion des $i\text{Pr}_3\text{PS}$ -Liganden mit Kupferiodid gelbe Einkristalle erhalten, deren Zusammensetzung der von 2:1-Komplexen entspricht. Die Umsetzung von zwei Äquivalenten $i\text{Pr}_3\text{PS}$ mit einem Äquivalent Kupfer(I)iodid bei RT in Dichlormethan führt in sehr guter Ausbeute zu den 2:1-Komplexen **15**.



Die molekulare Struktur von **15** zeigt, dass das zentrale Kupferatom von zwei Phosphansulfid-Liganden und einem Iodatomb trigonal-planar koordiniert ist. Die 2:1-Komplexe von Kupfer(I)bromid und Kupfer(I)chlorid konnten auf die gleiche Weise mit sehr guten Ausbeuten dargestellt werden. Auch die leichteren Homologen von Iod kristallisieren isotyp mit einem trigonal-planar koordinierten Kupferatom.

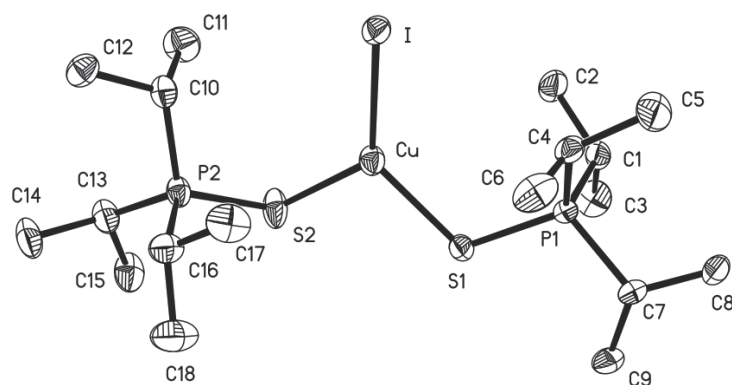


Abbildung 3.2.5 Struktur von Bis(triisopropylphosphansulfid)-kupfer(I)iodid (**15**) im Kristall. (Schwingungsellipsoide geben 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit wieder. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet).

Alle drei Komplexe **13**, **14** und **15** kristallisieren in der orthorhombischen Raumgruppe $Pca2_1$ mit vier Einheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem Bis(triisopropylphosphansulfid)-kupfer(I)halogenid-Molekül (s. *Abbildung 3.2.5* und *Abbildung 3.2.6*).

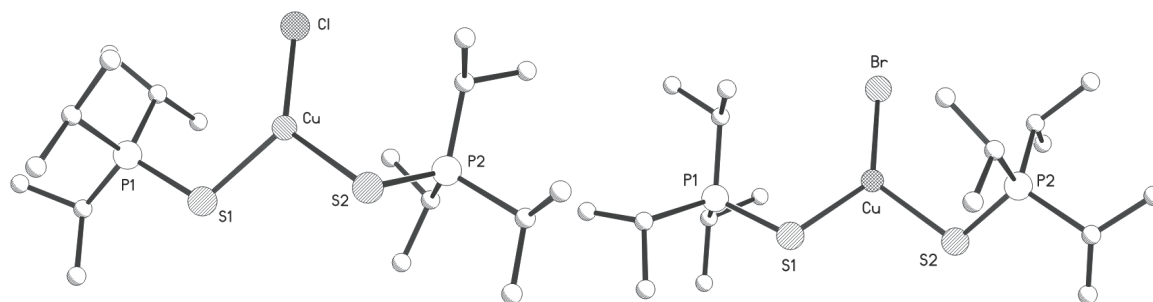


Abbildung 3.2.6 Strukturen von Bis(triisopropylphosphansulfid)-kupfer(I)chlorid **13** und -bromid **14** Komplexen im Kristall. (Die Atomen werden als Kreise mit willkürlichem Radius dargestellt).

Die Koordinierung eines zweiten Triisopropylphosphansulfid-Liganden an das Kupferatom führt zu einer Schwächung der Kupfer-Schwefel-Bindung (s. *Tabelle 3.2.4*). Die Cu-S-Bindungen der terminal gebundenen Liganden liegen in den Komplexen **13**, **14** und **15** zwischen 226.6 pm und 231.0 pm.

Sie sind um 10 pm länger als die Cu-S-Bindungen in den 1:1 Komplexen, obwohl diese Liganden auch terminal an das Kupferatom gebunden sind (z. V. 118-220 pm).

<i>(iPr</i> ₃ PS) ₂ CuCl (13)		<i>(iPr</i> ₃ PS) ₂ CuBr (14)		<i>(iPr</i> ₃ PS) ₂ CuI (15)	
Bindungslänge [pm]					
Cu- Cl	223.1	Cu- Br	235.5	Cu- I	251.4
Cu- S1	226.9	Cu- S1	226.6	Cu- S1	227.0
Cu-S2	230.5	Cu-S2	231.0	Cu-S2	228.0
S1-P1	200.6	S1-P1	201.6	S1-P1	200.1
S2-P2	199.6	S2-P2	199.5	S2-P2	199.2
Bindungswinkel [°]					
S1-Cu-S2	104.03	S1-Cu-S2	103.95	S1-Cu-S2	102.81
Cu-S1-P1	109.25	Cu-S1-P1	110.29	Cu-S1-P1	112.11
Cu-S2-P2	103.07	Cu-S2-P2	104.94	Cu-S2-P2	109.67
S1-Cu-Cl	131.35	S1-Cu-Br	131.40	S1-Cu-I	130.77
S2-Cu-Cl	124.56	S2-Cu-Br	124.65	S2-Cu-I	126.40

Tabelle 3.2.4 Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Bis(triisopropylphosphansulfid)-kupfer(I)halogenid-Komplexen **13**, **14** und **15**.

Die Cu-Cl-Bindung ist mit 223.1 pm um 6 pm kürzer als die Cu-Cl-Bindungen in den 1:1-Komplexen mit überbrückenden Chloratomen. Auch bei **14** ist die Cu-Br-Bindung um 9 pm kürzer (235.5 pm) als die Bindungen in den 1:1-Komplexen (241-244 pm).

Der S1-Cu-S2-Winkel nimmt in **13**, **14** und **15** mit wachsender Größe der Halogenatome ab. In Komplex **13** hat der Winkel eine Größe von 104°, während in Komplex **14** der Winkel 103.9° und in **15** nur noch 102.8° beträgt (s. *Tabelle 3.2.4*).

Im ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt die chemische Verschiebung für alle drei Komplexe nur eine sehr geringe Variation in Vergleich zu **1** (z. V. iPr_3PS : 72.47 ppm). Der Unterschied liegt unter 1 ppm (s. *Tabelle 3.2.5*).

Komplexe	$(iPr_3PS)_2CuCl$ (13)	$(iPr_3PS)_2CuBr$ (14)	$(iPr_3PS)_2CuI$ (15)	iPr_3PS (1)
$\delta^{31}P$ -NMR CD ₂ Cl ₂ - ppm	72.06	72.49	72.29	72.47

Tabelle 3.2.5 ^{31}P -NMR-Verschiebungen von Bis(triisopropylphosphansulfid)-kupfer(I)halogenid-Komplexen.

Die Elementar- und Massenspektrometrie-Analysen zeigen Werte, die mit den theoretischen Werten vergleichbar sind und somit für die Bildung von 2:1-Komplexen sprechen.

3.3 Untersuchung von Triisopropylphosphanselenid-silber(I)-Komplexen

Die ersten Silber(I)-Komplexe mit Phosphanselenid-Liganden wurden von Aiscough Mitte der 70er Jahre publiziert ^[27]. Zur gleichen Zeit wurden die ersten Komplexe mit Phosphansulfid-Liganden veröffentlicht. Bei den Selenidkomplexen handelt es sich aber um Komplexe von Silber(I) mit zweizähligen Liganden $R_2P(Se)-[CH_2]_n-R_2P(Se)$; $n = 1, 2$. Mitte der 90er Jahre konnten die ersten Komplexe strukturell charakterisiert werden. Hierbei handelte es sich um 2:1-Komplexe mit zweizähligen Liganden und einem verzerrt tetraedisch koordinierten Silberatom ^[105].

Im Jahr 2000 wurde ein 1:1-Silber(I)-Komplex mit einem Derivat von Ferrocen als zweizähligen Liganden publiziert. Der Komplex zeigt eine fast lineare Se-Ag-Se-Koordination ^[106]. Später wurden von James unter anderem 2:1-Komplexe mit zweizähligen Liganden $Ph_2P(Se)HNPh_2P(Se)$ oder 1:1-Komplexe mit gemischten zweizähligen Liganden $Ph_2P(Se)HNPh_2P(S)$ und verbrückenden Halogenatomen publiziert ^[75]. P. O'Brien hat vor kurzer Zeit einen Silber(I)-Komplex mit trigonal-planar koordiniertem Silber dargestellt ^[107]. In diesem trimeren Komplex mit einem zweizähligen Liganden $(iPr_2P(Se))_2N^-$ ist ein Selenatom terminal und das zweite verbrückend an das Silberatom gebunden.

Komplexe von Silber(I) mit einzähligen Liganden R_3PSe wurden wenig untersucht bzw. strukturell charakterisiert. C. Druckenbrodt hat in seiner Arbeit Komplexe aus einzähligen R_3PSe Liganden und Silber(I)-Verbindungen studiert und spektroskopisch charakterisiert.

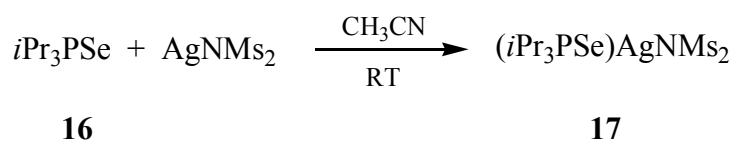
In dieser Arbeit wurden 1:1-, 2:1- und 3:1-Komplexe von Triisopropylphosphanselenid mit Silber(I) spektroskopisch und strukturell charakterisiert. Wie Ligand **1** weist auch iPr_3PSe **16** unterschiedliche Koordinationsweisen gegenüber Silber(I)-Verbindungen auf. **16** kann entweder als verbrückender oder als terminaler Ligand fungieren. Die Rolle von Ligand **16** ist abhängig von der Natur des Gegenions X^- und dem stöchiometrischen Verhältnis zwischen Ligand und Zentralatom.

Es wurden neutrale 1:1-Komplexe mit dimeren Strukturen $[iPr_3PSeAgX]_2$, sowie 2:1- und 3:1-Komplexe mit ionischen Strukturen $\{[(iPr_3PSe)_2Ag]^+X^-\}_n$ oder $[(iPr_3PSe)_3Ag]^+X^-$ isoliert und röntgenographisch charakterisiert.

3.3.1 Untersuchung von Komplexen im Verhältnis 1:1

3.3.1.1 Umsetzung von Triisopropylphosphanselenid mit Silber(I)dimesylamid

Die 1:1-Reaktion zwischen Triisopropylphosphanselenid und Silber(I)dimesylamid wurde nach der Methode von C. Druckenbrodt durchgeführt. Der entsprechende Komplex wurde anschließend isoliert und durch spektroskopische Methoden (EA, MS und NMR) charakterisiert.



Das Produkt **17** zeigt im ^{31}P -NMR Spektrum (CD_3CN) ein Signal bei 74.9 ppm, das im Vergleich zu Ligand **16** um ca. 2.5 ppm zu tieferem Feld verschoben ist. Auch die Kopplungskonstante P-Se zeigt Werte, die für die Bildung von Komplex **17** sprechen. Der Wert von 561 Hz ist um 100 Hz kleiner als die Werte in **16**. Diese Beobachtung zeigt eine starke Koordinierung zwischen dem Liganden und dem Metallzentrum an sowie eine Phosphor-Selen-Bindung, die zwischen einer Einfach- und Doppelbindung liegt.

Röntgenstrukturanalyse von Triisopropylphosphanselenid-silber(I)dimesylamid **17**

Aus Acetonitril/Pentan können mittels Diffusion farblose Einkristalle erhalten werden, die gut für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. Verbindung **17** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier dimeren Einheiten in der Zelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem dimeren Bis[triisopropylphosphansulfid-silber(I)dimesylamid]-Molekül (s. *Abbildung 3.3.1*). Die molekulare dimere Struktur von **17** ist isotyp zu **3** und **31**. Wie in den Komplexen $i\text{Pr}_3\text{PSAgNMs}_2$ und $i\text{Pr}_3\text{PTeAgNMs}_2$ ^[77] ist auch in Komplex **17** das zentrale Strukturelement ein cyclischer Vierring. Triisopropylphosphanselenid fungiert durch Abgabe der zwei freien Elektronenpaare des Selenatoms an die Silberatome als überbrückender Ligand. Phosphanselenid-silber(I)-Komplexe mit überbrückenden Liganden sind bereits in der Literatur bekannt^[107].

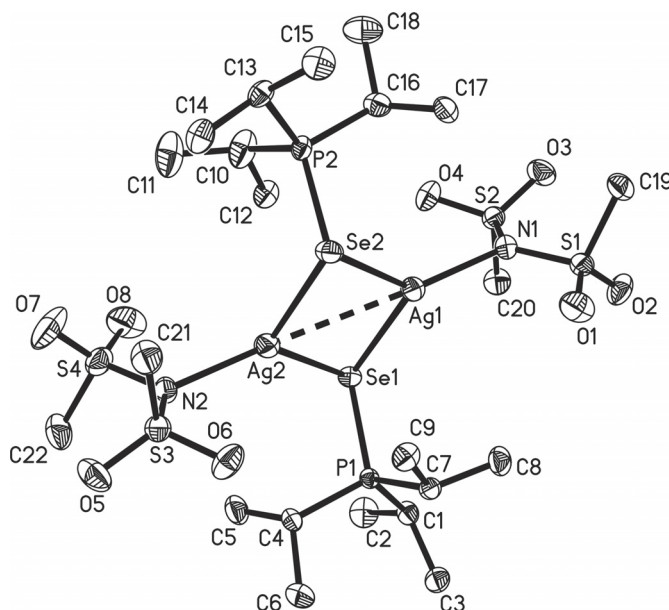


Abbildung 3.3.1 Struktur von **17** im Kristall. (Schwingungsellipsoide geben 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit wieder. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet).

Die Silber- und Selenatome liegen in der gleichen Ebene. Die Stickstoffatome bilden fast lineare N-Ag-Ag-N Einheiten. Ein Vergleich von Dimer **17** mit den Dimeren **3** und **31** zeigt, dass der Komplex mit Triisopropylphosphantellurid-Liganden zeigt keine Abweichung von Linearität des N-Ag-Ag(##)-N(##) Atomen. Die Dimere von **17** und **3** besitzen dagegen eine größere Abweichung von Linearität des Atomen N-Ag-Ag(##)-N(##) von 1.7 Å bzw. 2 Å.

Das Silberatom ist von zwei Selenatomen und einem Stickstoffatom trigonal-planar koordiniert. Die Ag-Se-Bindungen sind alle unterschiedlich und haben zwei kurze Werte von 259.7 pm (Ag1-Se2) und 259.9 pm (Ag2-Se1), während die anderen zwei Werte von 274.1 pm (Ag1-Se1) und 273.7 pm (Ag2-Se2) haben. In der Reihe der 1:1-Komplexe zeigt die Analyse der Chalkogen-Silber-Bindungen eine höhere Koordinationsaffinität von Tellur an das Silberatom im Vergleich zu den Selen- oder Schwefelatomen. Die Tellur-Silber-Bindungen liegen bei 280.2 und 281.2 pm, was für eine fast gleich starke Koordinierung der beiden freien Elektronenpaare des Tellurs an die Silberatome spricht. Dagegen unterscheiden sich die Selen-Silber- und Schwefel-Silber-Bindungen um 15 pm bzw. 18 pm voneinander. Unterschiede sind ebenfalls bei den d^{10} - d^{10} -Wechselwirkungen zwischen den beiden Silber-Silber-Atomen zu sehen. In Dimer **17** beträgt der Ag-Ag-Abstand 308.7 pm, während in Komplex **3** der Abstand mit 307.9 pm erwartungsgemäß

geringfügig kleiner ist (Selen ist grösser als Schwefel). In **31** ist der Ag...Ag-Abstand entgegen der Erwartung mit 290.8 pm wesentlich kleiner als im Komplex **17** (18 pm) oder im Komplex **3** (17 pm), obwohl das Telluratom das größte Atom in dieser Chalkogenreihe ist.

Komplexe	<i>i</i> Pr ₃ PSAgNMs ₂ (3)	<i>i</i> Pr ₃ PSeAgNMs ₂ (17)	<i>i</i> Pr ₃ PTeAgNMs ₂ (31)
Ag-E	250-268.5 pm	259.7-271.3 pm	280.2-281.2 pm
Ag...Ag#	307.9 pm	308.7 pm	290.8 pm
Ag-E-Ag#	72.6-72.9°	70.5-70.6°	62.3°

Tabelle 3.3.1 Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Triisopropylphosphanchalkogenid-silber(I)dimesylamid-Komplexe **3**, **17** und **31**.

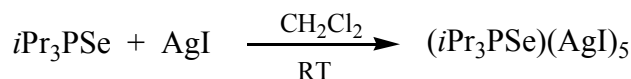
Die Ag1-Se1-Ag2- und Ag1-Se2-Ag2- Winkel haben eine Größe von 70.6° bzw. 70.5°, während in Komplex **31** der Ag-Te-Ag-Winkel nur 62.3° beträgt. Die Silber-Selen-Bindungen sind in Komplex **17** etwas länger als die Bindungen der überbrückenden Selenatome in dem Trimer {Ag[N(SePiPr₂)₂]}₃ ([107] 257.9 und 261.3 pm), aber vergleichbar mit den Bindungen in dem kationischen [Ag(Se₂dppa)₂]⁺ Komplex (z. V. [108] 263.4 und 271.3 pm).

Die Phosphor-Selen-Bindungen (Se2-P2 217.6 pm und Se1-P1 218 pm) sind durch Koordinierung von Selen an das Silberatom länger als die Bindung in Ligand **16**.

Die Phosphanreste sind trans zu dieser N1-Ag1-Se1-Ag2-Ebene mit einem Winkel P1-Se1-Ag1 von ungefähr 109° bzw. P2-Se2-Ag2 von ungefähr 107° orientiert. Die Dimesylamidanionen sind über die N-Atome kovalent an das Silberatom gebunden. Im Packungsbild sind viele O...H-C Kontakte zu beobachten, die eine stabile Packung der Dimeren bewirken.

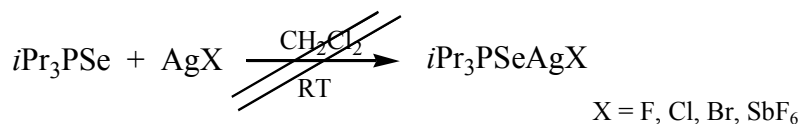
3.3.1.2 Umsetzung von Triisopropylphosphanselenid mit Silber(I)halogeniden und Silber(I)hexafluoroantimonat

Die 1:1 Reaktion zwischen Silber(I)iodid und Triisopropylphosphanselenid **16** führt zu einem unlöslichen weißen Niederschlag. Dieser weist die analytische Zusammensetzung eines 5:1-Komplexes auf. Diese von C. Druckenbrodt gemachte Beobachtung wurde wieder bestätigt und hat das Interesse für weitere Reaktionen von Silber(I)salzen mit Phosphanselenid-Liganden geweckt.



16

Die heterogenen 1:1- oder 2:1-Umsetzungen von Triisopropylphosphanselenid und Silber(I)chlorid wurden in Dichlormethan oder Acetonitril bei RT über mehrere Tage durchgeführt. Die Reaktionslösungen zeigten im ^{31}P -NMR zu keinem Zeitpunkt ein Signal, das sich den gewünschten Komplexen 1:1 und 2:1 zuordnen lassen könnte. Auch mit bis zu einem fünffachen Überschuss an Ligand konnte keine Bildung der Komplexe beobachtet werden.



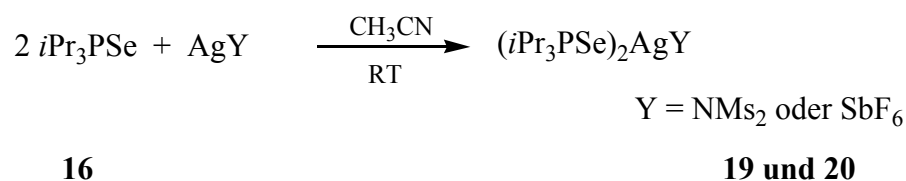
In der Literatur wurde ein 2:1-Komplex von Silber(I)bromid mit zweizähligen Liganden [$\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NHP}(\text{Se})\text{Ph}_2$] von Schmidbaur publiziert ^[75]. Andere Komplexe von Silberhalogeniden mit tertiären Phosphanselenid-Liganden sind noch nicht bekannt.

Mit dem gut löslichen Silber(I)fluorid reagieren Phosphanselenid-Liganden in den üblichen Glasapparaturen überraschenderweise schnell unter der Bildung des 3:1-Komplexes $(i\text{Pr}_3\text{PSe})_3\text{Ag}^+\text{SiF}_5^-$ (**23**). Die 1:1-Reaktion von Ligand **16** mit Silberhexafluoroantimonat führt zur Bildung des Komplexes $i\text{Pr}_3\text{PSeAgSbF}_6$ (**18**), der aber als 2:1-Komplex kristallisiert. Der 1:1-Komplex würde vermutlich als Polymer gebildet werden. Die Bildung des 2:1-Komplexes konnte durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden.

3.3.2 Untersuchungen zur Mehrfachkoordinierung des Ag(I)-Ions mit Triisopropylphosphanselenid

3.3.2.1 2:1-Umsetzung von Triisopropylphosphanselenid mit Silber(I)dimesylamid und Silber(I)hexafluoroantimonat

Die Umsetzung von 2 Äquivalenten Triisopropylphosphanselenid **15** mit einem Äquivalent Silber(I)dimesylamid wurde in Acetonitril nach C. Druckenbrodt durchgeführt. Das Produkt wurde als weißer Feststoff isoliert und charakterisiert. Versuche, den Komplex $(i\text{Pr}_3\text{PSe})_2\text{AgNMs}_2$ (**19**) durch Röntgenstrukturanalyse zu charakterisieren, blieben erfolglos. Daher wurde ein Wechsel des Gegenanions von NMs_2^- nach SbF_6^- vorgenommen. Der stärker ionische Charakter von Komplex $(i\text{Pr}_3\text{PSe})_2\text{AgSbF}_6$ (**20**) wird analog zum Vorgehen bei Komplex $(i\text{Pr}_3\text{PS})_2\text{AgSbF}_6$ (**6**) zur Züchtung von Einkristallen genutzt.



Nach der Isolierung wurden die Komplexe ³¹P-NMR-spektroskopisch untersucht. Das Produkt $(i\text{Pr}_3\text{PSe})_2\text{AgNMs}_2$ (**19**) zeigt im ³¹P-NMR ein Signal bei 73.7 ppm, das im Vergleich zu dem Dimesylamid 1:1 Komplex (**17**) nur um 1.2 ppm zu höherem Feld verschoben ist (z. V. 74.9 ppm; J_{P-Se} 561 Hz).

Komplexe	$(i\text{Pr}_3\text{PSe})_2\text{AgNMs}_2$ (19)	$(i\text{Pr}_3\text{PSe})_2\text{AgSbF}_6$ (20)	$i\text{Pr}_3\text{PSe}$ 16)
δ ³¹ P-NMR CD ₃ CN-ppm	73.70	74.30	72.20
¹ J _{P-Se} (Hz)	590	580	668

Tabelle 3.3.2 ³¹P-NMR-Verschiebungen der Bis(triisopropylphosphanselenid)-silber(I)dimesylamid- und -silber(I)hexafluoroantimonat-Komplexe.

Die Kopplungskonstante J_{P-Se} in **19** ist mit 590 Hz um 30 Hz größer als in Komplex **17**. Der Mittelwert des Kopplungskonstante J_{P-Se} liegt zwischen dem Wert des 1:1-Komplexes **17** und dem freien Liganden **16**. Er beträgt 615 Hz. Die geringe Veränderung der

Kopplungskonstante des 2:1-Komplexes im Vergleich zu dem 1:1-Komplex und der größere Unterschied zwischen dem berechneten Mittelwert und dem gefundenen Wert des 2:1-Komplexes beweist, dass in Lösung wahrscheinlich ein schnelles Gleichgewicht zwischen dem 1:1-Komplex und dem freien Liganden vorliegt. Die Vergrößerung der Kopplungskonstante $J_{\text{P-Se}}$ deutet auf eine Schwächung der Phosphor-Selen-Bindung ^[109] hin. Der Komplex $(i\text{Pr}_3\text{PSe})_2\text{AgSbF}_6$ (**20**) zeigt ein scharfes Signal bei 74.3 ppm, das im Vergleich zu **16** um 2.1 ppm zu tieferem Feld verschoben ist (s. *Tabelle 3.3.2*).

Ein Vergleich der ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR- Spektren der Komplexe mit **16** zeigt keine wesentlichen Unterschiede. Bei **19** sind lediglich die Signale der Mesylgruppen sowie des Dimesylamidaniums zusätzlich beobachtbar. Sie liegen für das Protonensignal bei 2.94 und für das Kohlenstoffsignal bei 42.55. Ein weiterer Beweis für das Vorliegen von **19** und **20** wurde durch das positive FAB-Massenspektrum erbracht. In beiden Fällen liegt das Signal mit der höchsten Intensität bei $m/z = 587$, was für das 2: 1 Kation $[(i\text{Pr}_3\text{PSe})_2\text{Ag}^+]$ spricht.

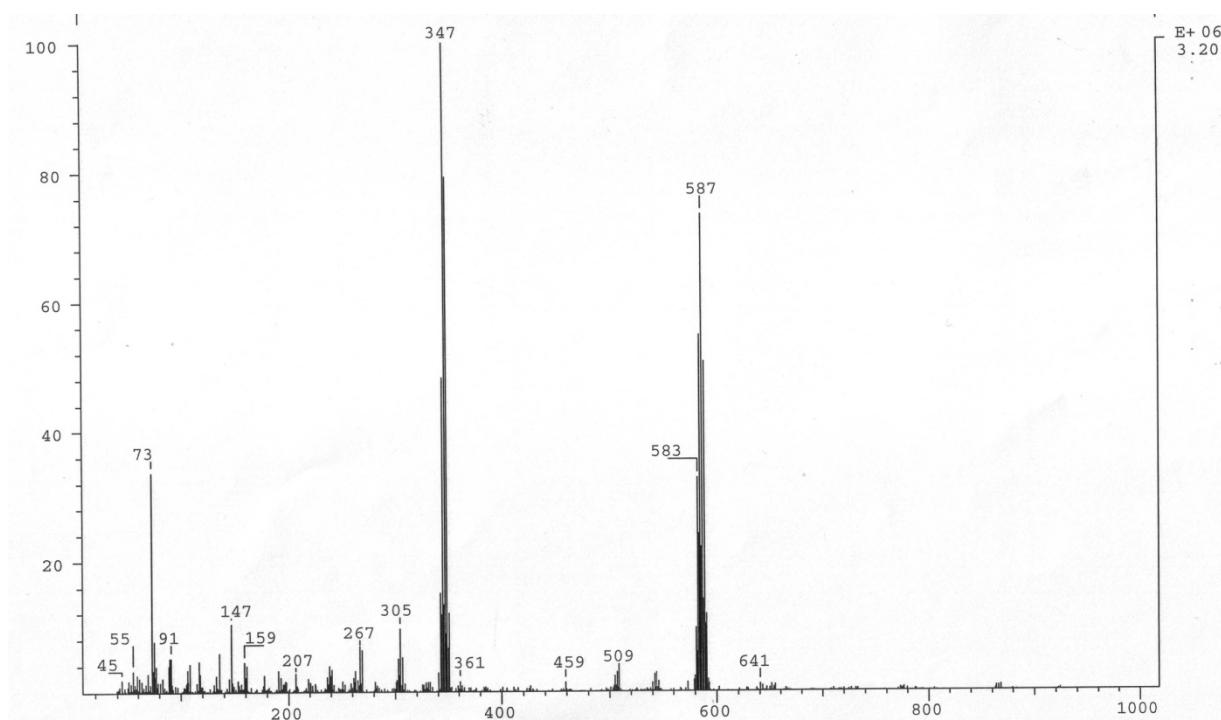


Abbildung 3.3.2 Positives FAB-Massenspektrum des $(i\text{Pr}_3\text{PSe})_2 \text{AgNMs}_2$ -Komplexes.

Röntgenstrukturanalyse von Bis(triisopropylphosphanselenid)-silber(I)-hexafluoroantimonat **20**

Nach der Evaporationsmethode aus Acetonitril ließen sich farblose Einkristalle von Bis(triisopropylphosphanselenid)-silber(I)-hexafluoroantimonat erhalten, die für die RSA geeignet waren. Verbindung **20** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Die Elementarzelle enthält vier Einheiten. Die asymmetrische Einheit besteht aus einer kationischen Bis(triisopropylphosphanselenid)-silber(I)-Einheit und einer anionischen SbF_6^- -Einheit (s. *Abbildung 3.3.3*). Die Struktur von **20** ist Isotyp zu **6**.

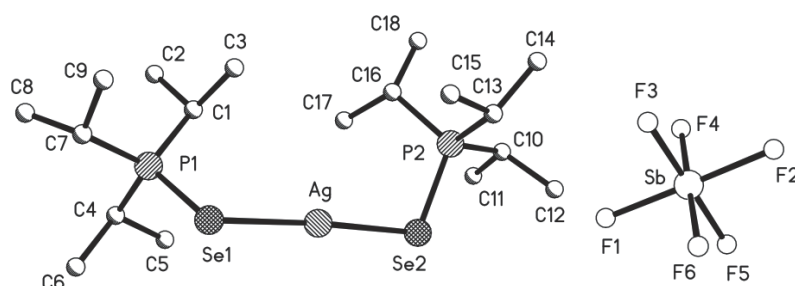


Abbildung 3.3.3 Röntgenstrukturanalyse von Bis(triisopropylphosphanselenid)-silber(I)hexafluoroantimonat (**20**). (Die Atomen werden als Kreise mit willkürlichem Radius dargestellt. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet).

Der Komplex **20** zeigt in der Festkörperstruktur fast lineare $[(i\text{Pr}_3\text{PSe})_2\text{Ag}^+]$ -Einheiten. Der Se1-Ag-Se2-Winkel weicht mit 175.8° nur leicht von 180° ab. Diese Einheiten sind über Selen-Silber-Wechselwirkungen verbunden. Diese Wechselwirkungen führen ähnlich wie in dem 2:1-Komplex $(i\text{Pr}_3\text{PS})_2\text{AgSbF}_6$ (**6**) (s. *Abbildung 3.3.4*) zu polymeren Zick-Zack-Ketten. Durch die unterschiedlichen Wechselwirkungen innerhalb der polymeren Kette sind verschiedene Se-Ag-Abstände zu beobachten. Die Kontakte zwischen den Selen- und Silberatomen sind Ag-Se1 312 pm und Ag-Se2 332.1 pm.

In der Literatur sind sehr wenige Beispiele zu finden, die Se...Ag-Wechselwirkungen zwischen den Se-Ag-Se-Einheiten enthalten ^[108]. In dem von H.Liu et al. publizierten Komplex von Silber(I) mit dem [1,1'-bis(diphenylselenophosphoryl)ferrocene]-Liganden bilden sich Dimere mit Se...Ag-Wechselwirkungen von 343.8 pm. Diese sind länger als die entsprechenden Wechselwirkungen in Komplex **20**.

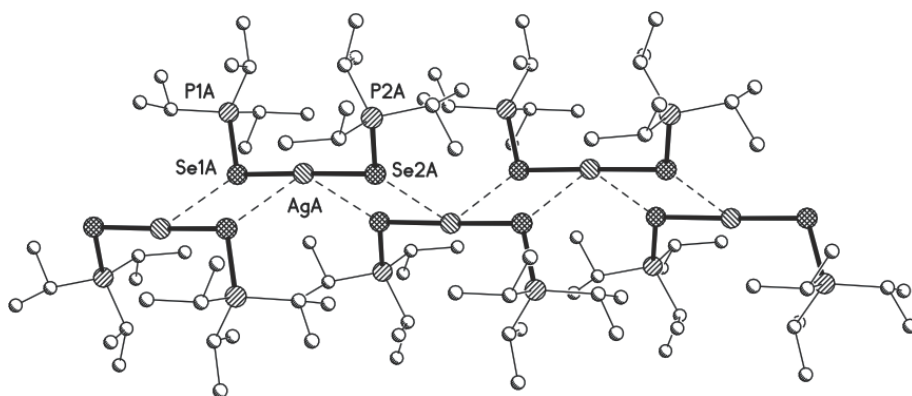


Abbildung 3.3.4 Ausschnitt aus der Packung von Bis(triisopropylphosphanselenid)-silber(I)hexafluoroantimonat (**20**).

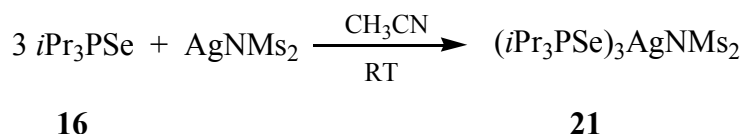
Die Se-Ag-Bindungen betragen 249.7 und 250.7 pm. Sie sind somit um 10 pm kürzer als die Se-Ag-Bindungen (259 pm) in dem 1:1-Komplex **17**. Die bisher kürzesten Se-Ag-Bindungen liegen in dem Komplex $[\text{Ag}(\text{dpspf})\text{ClO}_4]$ vor (z.V. 244.9 und 245.6 pm; Se1-Ag-Se2 176.5°). Ein Grund für diese kurzen Bindungslängen ist das Fehlen weiterer Wechselwirkungen zwischen den Silber- und Selenatomen ^[106].

Bindungslänge [pm]		Bindungswinkel [°]	
Ag – Se1	250.7	Se1 – Ag – Se2	175.8
Ag – Se2	249.7	Ag – Se1 – Ag#	107.2
Se1 – P1	216.9	Ag – Se2 – Ag#	107.3
Se2 – P2	217.8		
Ag – Se1#	312.0		
Ag – Se2#	332.1		

Tabelle 3.3.3 Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **20**.

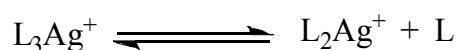
Die kürzesten Silber-Silber-Abstände sind mit 454.6 und 471.3 pm viel größer als die Summe der van-der-Waals-Radien (344 pm) von Silberatomen. Es treten somit keine d^{10} - d^{10} -Wechselwirkungen auf.

3.3.2.2 3:1-Umsetzung von Triisopropylphosphanselenid mit Silber(I)dimesylamid



Werden drei Äquivalente Triisopropylphosphanselenid in Acetonitril bei RT mit einem Äquivalent Silber(I)dimesylamid zur Reaktion gebracht, lässt sich nach einem Tag mit guten Ausbeuten Tris(triisopropylphosphanselenid)-silber(I)dimesylamid als weißer Feststoff isolieren. Es wurde versucht, die Bildung von **21** mit Hilfe spektroskopischer Methoden zu beweisen.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum ist eine Verschiebung bei 72.9 ppm zu beobachten. Die Lage des Signals weicht nur sehr wenig (0.7 ppm) von der Lage des Signals des ungebundenen Liganden **16** ab. Die $J_{\text{P-Se}}$ Kopplung ist in Komplex **21** mit 55 Hz kleiner als in Ligand **16** und mit 13 Hz kleiner als im 2:1-Komplex. Ein Vergleich des Mittelwertes der Kopplungskonstante $J_{\text{P-Se}}$ des 2:1-Komplexes **19** und dem freien Liganden **16** (618 Hz) mit der gefundenen Kopplungskonstante $J_{\text{P-Se}}$ bei der 3:1-Umsetzung (613 Hz) zeigt, dass der dritte Ligand in Lösung zur Dissoziation neigt.



Komplexe	$\delta^{31}\text{P-NMR}$ (ppm) CD_3CN	$^1J_{\text{P-Se}}$ (Hz)
$(i\text{Pr}_3\text{PSe})_3\text{AgNMs}_2$ (21)	72.90	613
$(i\text{Pr}_3\text{PSe})_2\text{AgNMs}_2$ (19)	73.70	590
$(i\text{Pr}_3\text{PSe})\text{AgNMs}_2$ (17)	74.30	580
$i\text{Pr}_3\text{PSe}$ (16)	72.20	668

Tabelle 3.3.4 ^{31}P -NMR-Verschiebungen der Triisopropylphosphanselenid-silber(I)dimesylamid-Komplexe.

Im ^{77}Se -NMR-Spektrum ist der Unterschied zwischen den chemischen Verschiebungen von **21** (-464.9 ppm) und **16** (-484.5 ppm) mit 20 ppm kleiner, während die chemische Verschiebung des 2:1-Komplexes **19** um ca. 5 ppm (-470.1 ppm) im Vergleich mit dem Komplex **21** verschoben ist.

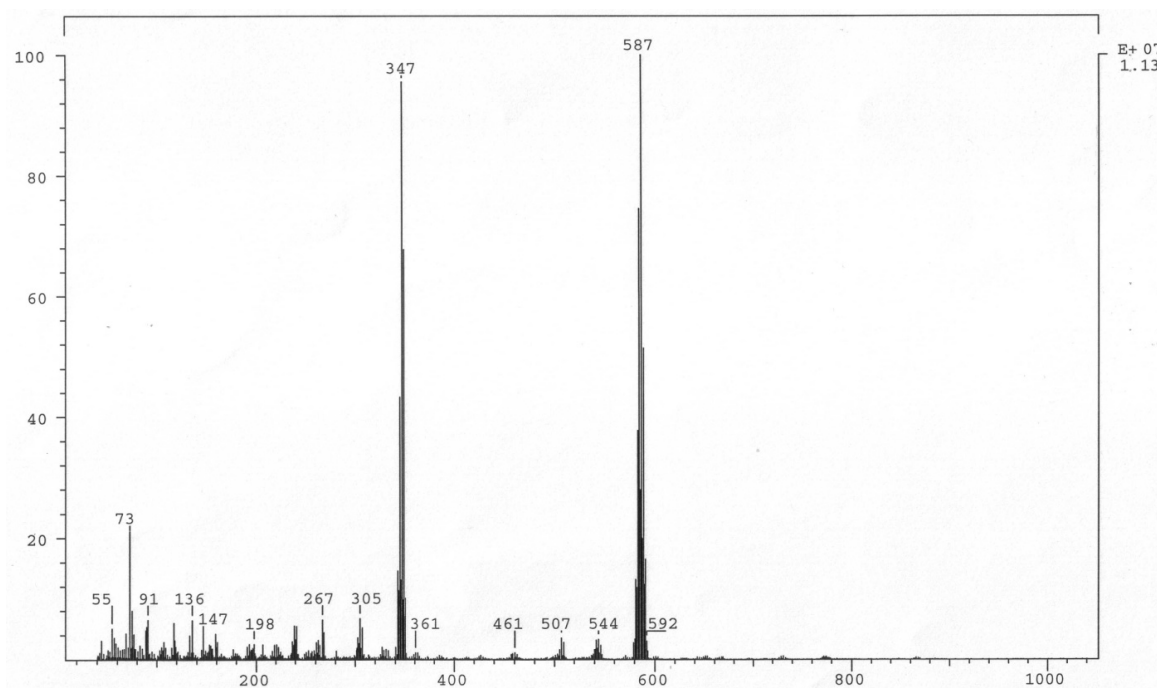


Abbildung 3.3.5 Positives FAB-Massenspektrum vom $(i\text{Pr}_3\text{PSe})_3\text{AgNMs}_2$ -Komplex.

Das Massenspektrum weist wie bei den 2:1-Komplexen mit Phosphansulfid-Liganden das Signal mit der höchsten Intensität bei $m/z = 587$ auf (s. *Abbildung 3.3.5*). Die Elementaranalyse konnte keine eindeutigen Werte für die Bildung der 3:1-Komplexe liefern. So war eine strukturelle Charakterisierung mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse notwendig.

*Röntgenstrukturanalyse von Tris(triisopropylphosphanselenid)-silber(I)dimesylamid **21***

Die Festkörperstruktur von Tris(triisopropylphosphanselenid)-silber(I)dimesylamid (**21**) zeigt eine ionische Zusammensetzung. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem $[\text{Ag}(i\text{Pr}_3\text{PSe})_3]^+$ Kation und dem Dimesylamidanion (s. *Abbildung 3.3.6*).

Es wurden zwei verschiedene Polymorphe von **21** aus den Kristallen gemessen, die von zwei verschiedenen 3:1-Umsetzungen isoliert werden konnten (s. *Tabelle 3.3.5*). Beide Formen kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit acht Einheiten in der Elementarzelle. In beiden Fällen zeigt das Silberatom eine trigonal-planare Struktur mit drei koordinierten Phosphanselenidliganden. Der große sterische Anspruch der Isopropylgruppen des Phosphoratoms lässt dem Silberatom keine Möglichkeit zur Bildung kovalenter Bindungen zu den N-Atomen des Dimesylamids. Das ionische

Dimesylamid anion ist in dem Komplex über viele Wasserstoffbindungen mit dem kationischen Teil verbunden.

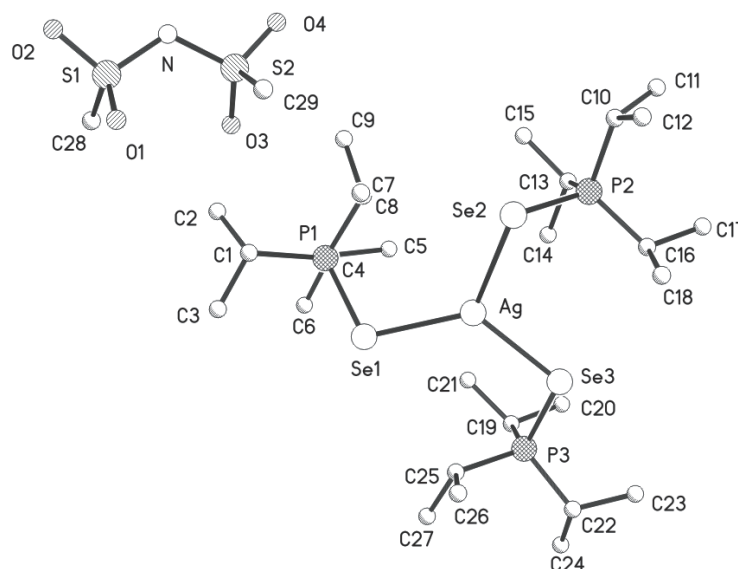


Abbildung 3.3.6 Röntgenstrukturanalyse von Tris(triisopropylphosphane)selenid-silber(I)dimesylamid (**21a**). (Die Atomen werden als Kreise mit willkürlichem Radius dargestellt. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet).

	21a	21b
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	$C2/c$	$C2/c$
Zelle Parameter	$a = 24.0267 \text{ \AA}$ $b = 13.9182 \text{ \AA}$ $c = 28.0616 \text{ \AA}$ $\beta = 100.41^\circ$	$a = 43.7699 \text{ \AA}$ $b = 8.3790 \text{ \AA}$ $c = 29.1208 \text{ \AA}$ $\beta = 127.05^\circ$
Volum	9229.5 \AA^3	8523.02 \AA^3

Tabelle 3.3.5 Parameter der Triisopropylphosphane)selenid-silber(I)dimesylamid Zellen.

Beide Polymorphe kristallisieren lösemittelfrei. Der große Unterschied zwischen den Volumina ist auf eine Änderung der Packung durch unterschiedliche Kontakte zwischen den kationischen Teilen bzw. zwischen den anionischen Teilen zurück zu führen.

Die Se-Ag-Bindungen unterscheiden sich in den beiden Kristallen wenig voneinander. Eine genaue Analyse der Se-Ag-Bindungslängen zeigt, dass im Kristall **21a** die Se2-Ag-Bindung mit 5 pm im Vergleich zur Se1-Ag-Bindung länger ist. Die Se3-Ag-Bindung ist nur um 1 pm kürzer als die Se1-Ag-Bindung. Alle drei Werte sind größer als die des 2:1-Komplexes **19**, aber vergleichbar mit den Werten in dem 1:1-Komplex **17**.

In der ersten Zelle **21a** betragen die Se-Ag-Se Winkel 108.1° , 122.4° und 127.6° , während die Abweichungen der Se-Ag-Se-Winkel von der regulären trigonal-planaren Struktur in der zweiten Zelle **21b** geringfügiger sind (s. *Tabelle 3.3.6*).

Kristall	Bindungslänge [pm]		Bindungswinkel [°]	
21a	Ag – Se1	258.9	Se1 – Ag – Se2	122.4
	Ag – Se2	263.9	Se2 – Ag – Se3	108.1
	Ag – Se3	259.9	Se1 – Ag – Se3	127.8
21b	Ag – Se1	258.7	Se1 – Ag – Se2	123.9
	Ag – Se2	258.9	Se2 – Ag – Se3	118.3
	Ag – Se3	260.7	Se1 – Ag – Se3	117.4

Tabelle 3.3.6 Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **21a** und **21b**.

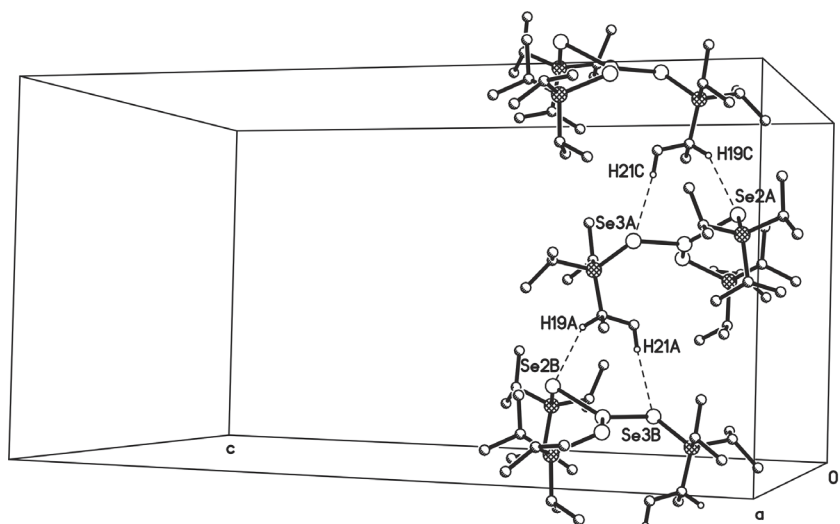


Abbildung 3.3.7 CH...Se Kontakte in der Struktur von $(i\text{Pr}_3\text{PSe})_3\text{AgNMs}_2$ (**21a**);
Sicht entlang b-Achse.

Das Packungsbild von Komplex **21a** zeigt in Richtung der b-Achse Selen-Wasserstoff-Kontakte. Diese Kontakte verbinden die kationischen Teile im Komplex zu einer

polymeren Kette. Die Kontakte erfolgen über die P-Methin...Se2 (292.7 pm) und P-Methyl...Se3 (308.3 pm, *s. Tabelle 3.3.7*) Wechselwirkung, was auch die größeren Bindungslängen von Ag-Se2 und Ag-Se3 erklären könnte (*s. Abbildung 3.3.7*).

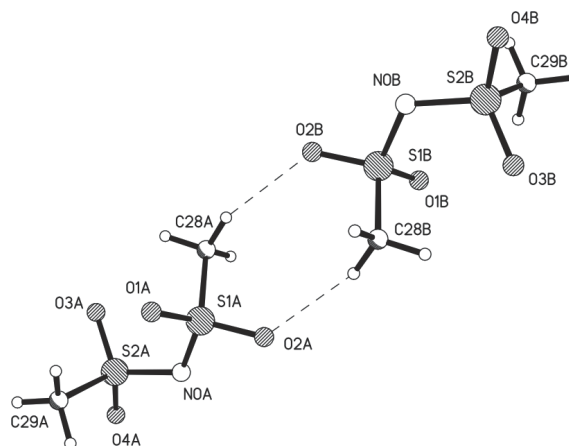


Abbildung 3.3.8 Dimere von Dimesylamidanionen aus der Packung von Tris(triisopropylphosphanselenid)-silber(I)dimesylamid (**21a**).

Die Dimesylamid anionen bilden entlang dieser Ketten über die Methylgruppen und die Sauerstoffatome C-H...O der Mesylgruppe Dimere (*s. Abbildung 3.3.8*). Im Packungsbild sind viele weitere Wasserstoffbrücken zwischen den Methyl- und Methinprotonen der Isopropylgruppen und den Sauerstoffatomen zu beobachten.

Während in **21a** die Kationen eine polymere Kette bilden, ist in **21b** die Bildung von Dimeren zwischen den kationischen Teilen der Komplexe zu beobachten (*s. Abbildung 3.3.8*). Die Selen-Methinprotonen-Wechselwirkungen werden in diesem Fall über das Se2-Atom gebildet (292.5 pm). Das Packungsbild von **21b** weist keine Dimere der Dimesylamid anionen auf.

Komplex	Se...H-C Kontakte
21a	Se2...H21C-C21 292.9 pm
	Se3...H19-C19 308.3 pm
21b	Se2...H14-C14 292.5 pm

Tabelle 3.3.7 CH...Se-Wechselwirkungen im Packungsbild von **21a** und **21b**.

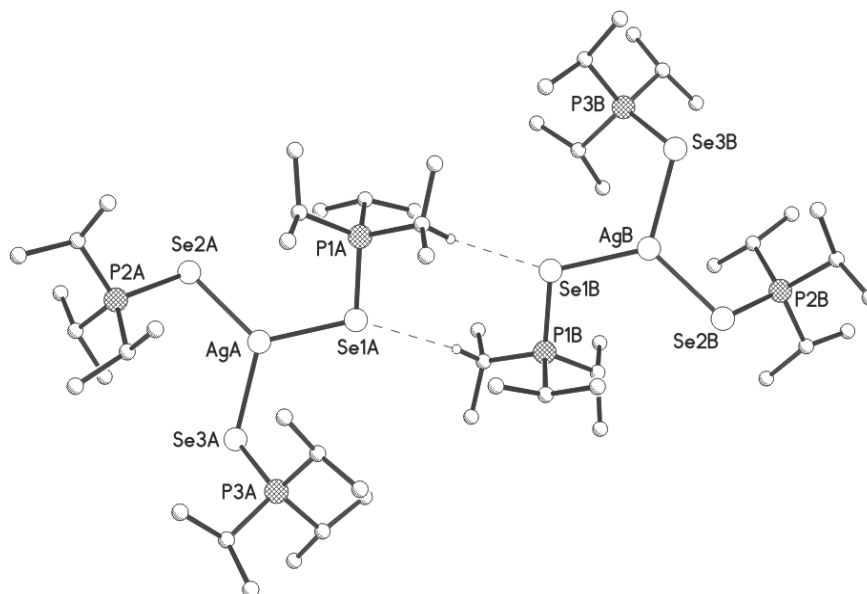
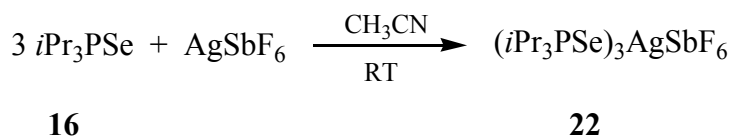


Abbildung 3.3.9 Dimere von Tris(triisopropylphosphanselenid)-silber(I)-Kationen aus der Packung von **21b**. (Nicht interagierende Wasserstoffatomen wurden nicht eingezeichnet).

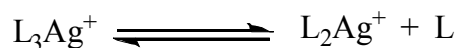
3.3.2.3 3:1-Umsetzung von Triisopropylphosphanselenid mit Silber(I)-hexafluoroantimonat

Für eine vollständige Charakterisierung in der Reihe der Silber(I)hexafluoroantimonat-Komplexe wurde die Reaktion mit drei Äquivalenten Triisopropylphosphanselenid-Liganden wie bei **21** durchgeführt. Der erwartete Komplex **22** wurde als weißer Feststoff isoliert und charakterisiert.



Das Massenspektrum zeigt ein Signal mit einer Intensität von 100% wie bei den 3:1 Komplexen aus den Silber(I)-Salzen (**8**, **9** und **21**) bei $m/z = 586$. Dieser Peak kann als Beweis für die Bildung des 2:1 Komplexes angesehen werden. Im ^{31}P -NMR-Spektrum tritt eine Differenz von 0.7 ppm zwischen der chemischen Verschiebung des gebildeten Komplexes (72.9 ppm) und des freien Liganden **16** auf (72.2 ppm). Auch ein Vergleich der chemischen Verschiebung mit dem 2:1-Komplex **20** (74.3 ppm) zeigt einen Unterschied von 1.4 ppm. Auch im diesem Fall kann die Dissoziation der 3:1-Komplexe in Lösung als

Ursache für die größere Kopplungskonstante in Vergleich zu den 2:1-Komplexen gesehen werden (s. Tabelle 3.3.8). Ein Vergleich des Mittelwertes der Kopplungskonstante $J_{\text{P-Se}}$ (609 Hz) des 2:1-Komplexes **20** und dem freien Liganden **16** mit der gefundenen Kopplungskonstante $J_{\text{P-Se}}$ bei der 3:1-Umsetzung (604 Hz) zeigt, dass der dritte Ligand in Lösung zur Dissoziation neigt.



Verbindung	δ ^{31}P -NMR (ppm) CD_3CN	$^1J_{\text{P-Se}}$ (Hz)	δ ^{77}Se -NMR (ppm) CD_3CN	$^1J_{\text{Se-P}}$ (Hz)
$(i\text{Pr}_3\text{PSe})_3\text{AgSbF}_6$ 22	72.90	604	-460.6	604.1
$(i\text{Pr}_3\text{PSe})_2\text{AgSbF}_6$ (20)	74.30	580	-466.6	579.8
$i\text{Pr}_3\text{PSe}$ (16)	72.20	668	-484.5	668

Tabelle 3.3.8 ^{31}P -NMR- und ^{77}Se -NMR-Verschiebungen der Triisopropylphosphanselenid-silber(I)hexafluoroantimonat-Komplexe.

Röntgenstrukturanalyse von *Tris(triisopropylphosphanselenid)-silber(I)-hexafluoroantimonat 22*

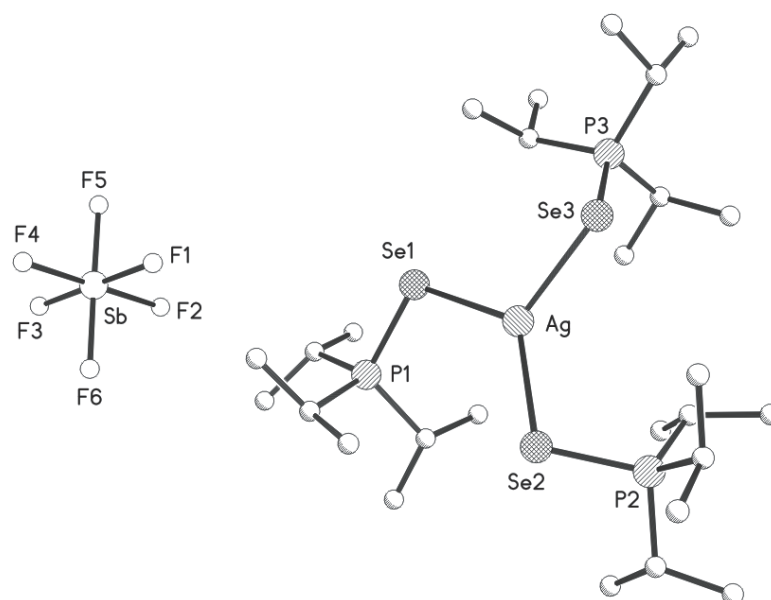


Abbildung 3.3.10 Struktur von **22** in Kristall. (Die Atomen werden als Kreise mit willkürlichem Radius dargestellt. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet).

Es gelang die Kristallisation aus Acetonitril von Tris(triisopropylphosphanselenid)-silber(I)hexafluoroantimonat als farblose Einkristalle, die geeignet für die Röntgenstrukturanalyse waren.

Wie erwartet, kristallisiert der Komplex **22** isotyp zu dem Komplexen **9**. Der Komplex **22** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Einheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem $[\text{Ag}(\text{iPr}_3\text{PSe})_3]^+$ Kation und dem Hexafluoroantimonat-Anion (s. *Abbildung 3.3.10*).

Die Silber-Selen-Bindungen sind im Vergleich zu den Bindungen in Komplex **21** untereinander ähnlicher (Ag-Se1 257.1 pm, Ag-Se2 257.6 pm und Ag-Se3 258.9 pm). Die längere Ag-Se3-Bindung kann begründet werden, indem man das Packungsbild des Komplexes genauer anschaut. Im Packungsbild sind Se-Methinprotonen-Wechselwirkungen ($\text{Se3}\cdots\text{H24A-C24}$ 307.3 pm) zu beobachten, die wie in **21b** zu kationischen Dimeren führen (s. *Abbildung 3.3.11*).

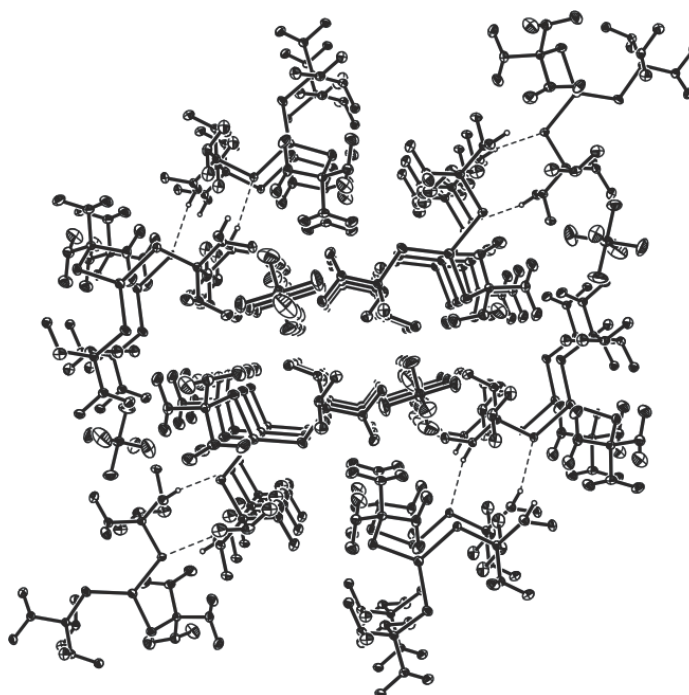


Abbildung 3.3.11 Ausschnitt aus der Packung von **22**; Se \cdots H-C Kontakte der kationischen Dimeren. (Nicht interagierende Wasserstoffatomen wurden nicht eingezeichnet).

3.3.2.4 Tris-(triisopropylphosphanselenid)-silber(I)pentafluorosilikat (**23**)

Wie bereits in Kapitel 3.3.2.2 erwähnt, führt die Reaktion zwischen Triisopropylphosphanselenid und Silber(I)fluorid überraschenderweise zu einer 3:1-Komplexbildung

23. Auch das zu Silber(I) auftretende Gegenion SiF_5^- ist nicht erwartet worden. Die Bildung des SiF_5^- -Ions konnte noch nicht geklärt werden. Es wird jedoch vermutet, dass als Quelle der Siliciumatome eventuell das Silikonfett oder das Reagenzglas angesehen werden könnte. Silber(I)fluorid ist das einzige Silber(I)halogenid, das sich in Wasser (1800 g/l bei 25°C) gut löst, sowie die einzige Silber(I)halogenidverbindung, die Hydrate bilden kann. Die freien Fluoridionen in der Lösung besitzen eine sehr hohe Reaktivität und könnten das im Glas enthaltene Silicium oder das Silikonfett angreifen. Die gute Löslichkeit von Silber(I)fluorid ist mit dem großen ionischen Charakter der Silber-Fluor-Bindung (ca. 70%) zu erklären. Dagegen nimmt der ionische Charakter der Silber-Halogen-Bindung vom Chlor- zum Iodatomb ab (AgCl 30%, AgBr 23% und AgI 11%) ^[141]. Das Silber(I)fluorid ist gut löslich in polaren protischen Lösungsmitteln und wenig löslich in unpolaren Lösungsmitteln wie Alkanen, halogenierten Alkanen, aromatischen Lösungsmitteln (Benzen oder Toluol) sowie polaren, aprotischen Lösungsmitteln wie Ethern (Diethylether, THF, DME). Geeignete organische Lösungsmittel stellen Nitrile (Acetonitril, DMF, Pyridin) dar, weil diese zu geringen Nebenreaktionen führen.

Röntgenstrukturanalyse von Tris(triisopropylphosphanselenid)-silber(I)pentafluorosilikat
23

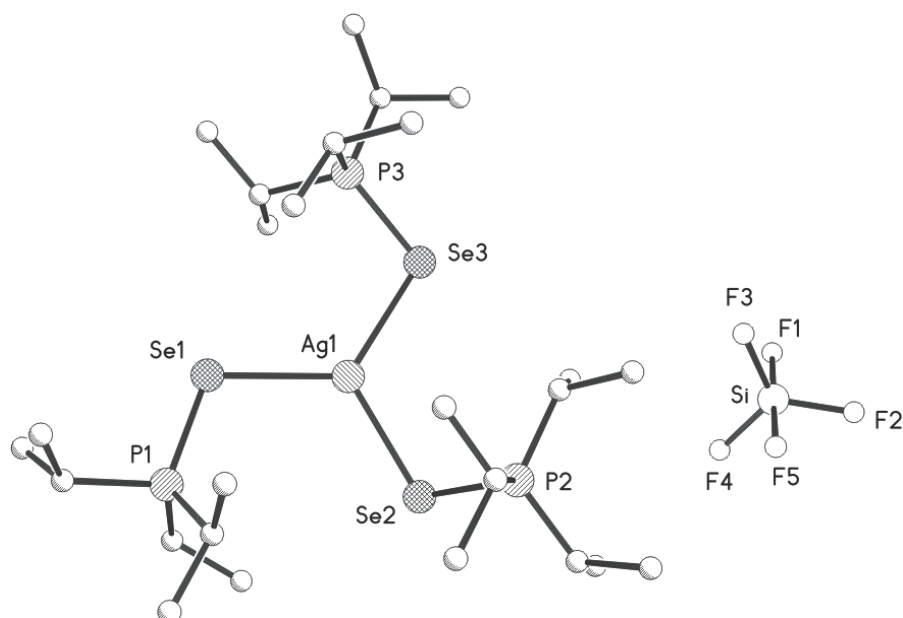


Abbildung 3.3.12 Struktur von **23** im Kristall. (Die Atomen werden als Kreise mit willkürlichem Radius dargestellt. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet).

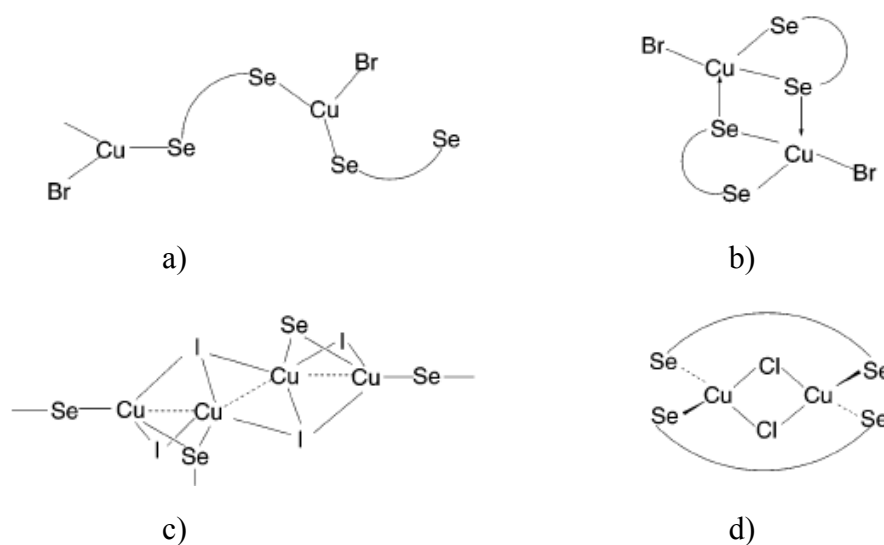
Verbindung **23** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Einheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem $[\text{Ag}(\text{iPr}_3\text{PSe})_3]^+$ -Kation und dem Pentafluorosilikat-Anion (s. *Abbildung 3.3.12*).

Die Struktur von **23** ist isotyp mit denen der 3:1-Komplexe **21a**, **21b** und **22**, in denen das Silberatom von drei Phosphanselenid-Liganden trigonal-planar koordiniert ist. Von allen 3:1-Komplexen (**21a**, **21b**, **22** und **23**) besitzt Komplex **23** Silber-Selen-Bindungen (Ag-Se1 257 pm, Ag-Se2 257.7 pm und Ag-Se3 258.5 pm), die untereinander am ähnlichsten sind.

Das Packungsbild von Komplex **23** zeigt im Gegensatz zu den Komplexen **21** und **22** keine Selen-Wasserstoff-Wechselwirkungen. Die Stabilisierung des Komplexes ist über viele Fluor-Wasserstoff-Kontakte zwischen den Methylgruppen und den Fluoratomen realisiert.

3.4 Untersuchung von Kupfer(I)-Komplexen mit Triisopropylphosphanselenid-Liganden

Phosphanselenid-Liganden sind ähnlich den Phosphansulfid-Liganden schwache Lewis-Basen, die gut mit der schwachen Cu(I)-Lewis-Säure stabile Komplexe bilden sollten. Die ersten Phosphanselenid-Kupfer(I)-Komplexe wurden von Tiethof 1974 dargestellt ^[24]. Dabei handelt es sich um einen dreifach koordinierten kationischen Komplex $(\text{Ph}_3\text{PSe})_3\text{Cu}^+\text{BF}_4^-$. Später konnten auch Komplexe mit zweizähligen Liganden synthetisiert werden, wie beispielsweise der kationische 2:1-Komplex $[\text{Cu}(\text{L-L})_2]^+$ mit $\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{CH}_2\text{P}(\text{Se})\text{Ph}_2$ als Ligand ^[101] oder der neutrale Kupfer(I)-halogenid-Komplex $[\text{CuX}(\text{L-L})]$ mit $\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{Se})\text{Ph}_2$ (dpeSe_2) als Ligand und X= Cl, Br als Halogen ^[104]. Der erste strukturell charakterisierte Kupfer(I)halogenid-Komplex wurde 2001 von T. Lobana mit einem zweizähligen tertiären Phosphanselenid-Liganden (dpeSe_2) publiziert ^[110]. Seit dieser Veröffentlichung gelang die Strukturaufklärung vieler weiterer Kupfer(I)halogenid-Komplexe.



Schema 3.4.1 Literaturbekannte Strukturtypen von Kupfer(I)-halogenid-Komplexen:

- a) polymere Kette des 1:1-Komplexes mit $\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})(\text{CH}_2)_3\text{P}(\text{Se})\text{Ph}_2$ -Liganden;
 b) binuklearer Komplex mit $\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{CH}_2\text{P}(\text{Se})\text{Ph}_2$ -Liganden;
 c) polymere Kette des 2:1-Komplexes mit $\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{Se})\text{Ph}_2$ -Liganden;
 d) Chlor- und selenverbrückter binuklearer Komplex mit $\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{Se})\text{Ph}_2$ -Liganden.

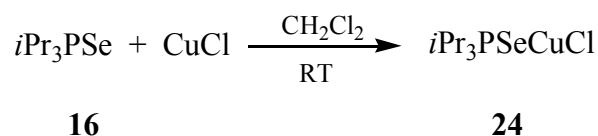
So führt die Umsetzung von einem Äquivalent $\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})(\text{CH}_2)_3\text{P}(\text{Se})\text{Ph}_2$ als Ligand mit Kupfer(I)bromid zu einer polymeren Struktur mit terminalen Bromatomen (s. *Schema 3.4.1 (a)*). Durch Verringerung der Anzahl n der Methylengruppen (CH_2) in dem Liganden $\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})(\text{CH}_2)_3\text{P}(\text{Se})\text{Ph}_2$ von $n=3$ auf $n=1$ führt die Umsetzung mit Kupfer(I)bromid dagegen zu einem zweikernigen überbrückenden Selenkomplex (s. *Schema 3.4.1 (b)*). Bei der Reaktion mit Kupfer(I)chlorid bildet sich ein 1:1-Addukt mit überbrückenden Chloratomen (s. *Schema 3.4.1 (c)*), während bei der Reaktion mit Kupfer(I)iodid überraschend ein 2:1-Komplex mit polymerer Struktur $[\text{Cu}_4\text{I}_4\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{Se})\text{Ph}_2\}_2]_n$ entsteht^[111] (s. *Schema 3.4.1 (d)*).

Kupfer(I)halogenid-Komplexe mit tertiären monofunktionellen Phosphanselenid-Liganden sind in der Literatur sehr wenig beschrieben. Als einziges Beispiel gibt es einen zweikernigen 1:1-Iodkomplex $[\text{Cu}_2(\mu\text{-I})_2(\text{Ph}_3\text{PSe})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ ^[111], der eine Iod-verbrückte Struktur aufweist. Daher war die Darstellung weiterer Kupfer(I)halogenid-Komplexe mit tertiären Phosphanselenid-Liganden der Zusammensetzung 1:1 und 1:2 von Interesse.

3.4.1 Untersuchung von Komplexen im Verhältnis 1:1

3.4.1.1 Umsetzung von Triisopropylphosphanselenid mit Kupfer(I)chlorid

Der Komplex $i\text{Pr}_3\text{PSeCuCl}$ (**24**) ließ sich durch 1:1-Umsetzung von Kupfer(I)chlorid mit Triisopropylphosphanselenid als Ligand in Dichlormethan bei RT darstellen. Die Reaktion verlief nahezu quantitativ.



Der Komplex wurde mit Hilfe spektroskopischer Methoden charakterisiert. Die EA und das MS zeigen gute Übereinstimmungen zwischen den berechneten und gefundenen Werten. Im Gegensatz zu dem Silber(I)chlorid-Komplex, dessen Bildung durch die ^{31}P -NMR Spektroskopie nicht zwingend nachgewiesen werden konnte, zeigt der Kupfer(I)chlorid-Komplex **24** im ^{31}P -NMR-Spektrum ein charakteristisches Signal bei 68.65 ppm. Die Kopplungskonstante $J_{(\text{P-Se})}$ ist mit 588.3 Hz im Vergleich zu dem freien Liganden **16** ($\delta = 70.6$ ppm; $J_{(\text{P-Se})} = 692.0$ Hz) viel kleiner.

Röntgenstrukturanalyse von Triisopropylphosphanselenid-kupfer(I)chlorid 24

Wird der Komplex **24** aus Dichlormethan bei RT kristallisiert, lassen sich farblose Einkristalle isolieren, die für die RSA geeignet sind. Im Kristall liegt die monoklinen Raumgruppe $P2_1$ vor. Die Elementarzelle enthält zwei trimere Einheiten. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem Tris[(triisopropylphosphanselenid)-kupfer(I)chlorid]-Trimer (s. *Abbildung 3.4.1*).

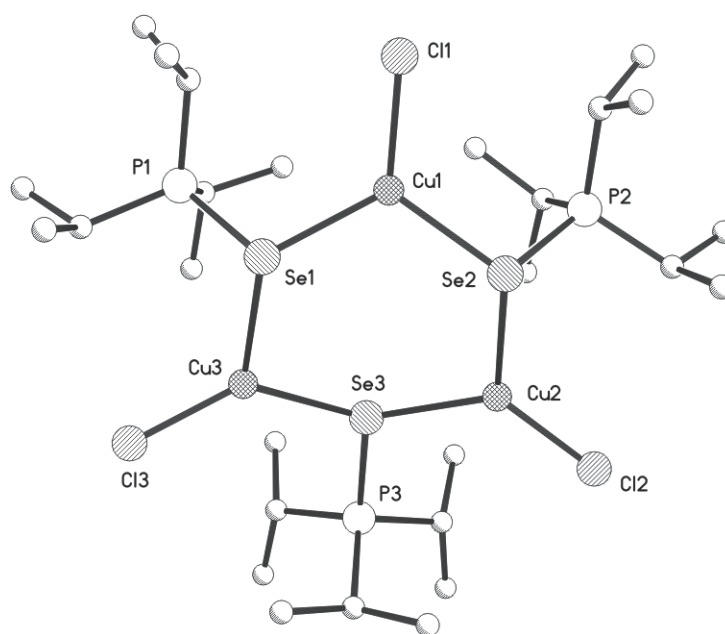


Abbildung 3.4.1 Struktur von Tris[triisopropylphosphanselenid-kupfer(I)chlorid] (**24**) im Kristall. (Die Atomen werden als Kreise mit willkürlichem Radius dargestellt. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet).

Die Struktur von Trimer **24** zeigt einen Sechsring Cu_3Se_3 , mit abwechselnden Kupfer- und Selenatomen. Die Triisopropylphosphanselenid-Liganden fungieren durch zwei Selen-Kupfer-Bindungen als verbrückende Liganden, wohingegen die Chloratome terminal an die Kupferatome gebunden sind.

Diese trimere Struktur von **24** ist das erste Beispiel für eine Struktur mit einem Cu_3Se_3 Kern mit tertiären Phosphanselenid-Liganden. In der Literatur wurde vor kurzem ein Komplex mit einem Cu_3Se_3 -Kern mit einem zweizähligen anionischen Phosphanselenid-Liganden $[(i\text{Pr}_2\text{PSe})_2\text{N}]^-$ publiziert ^[107].

Die Verbindung **24** ist isotyp mit den bekannten Trimethylphosphansulfid-kupfer(I)chlorid-Komplexen ^[97].

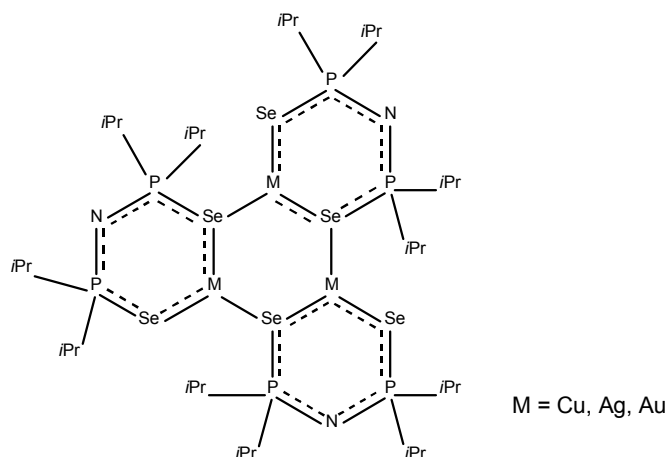


Abbildung 3.4.2 Cu_3Se_3 -Ring in Komplexen mit $[(i\text{Pr}_2\text{PSe})_2\text{N}]^-$ Liganden.

Der Ring in Verbindung **24** weist eine „Wannen-Konformation“ auf, mit zwei Isopropylphosphan-Gruppen (mit P1 und P2) an den äquatorialen Stellen, während sich die dritte (mit P3) sowie die Chloratome zwischen den äquatorialen und axialen Positionen befinden. Dagegen wurde im bekannten Trimethylphosphansulfid-kupfer(I)chlorid-Komplex eine „Sessel-Konformation“ beobachtet. Jedes Metallzentrum hat eine verzerrt trigonal-planare Geometrie, mit einer kleinen Verzerrung für das Cu1-Atom (Se1-Cu1-Se2 116.6°) und einer größeren Verzerrung für die Cu2- und Cu3-Atome (Se2-Cu2-Se2 107.1° bzw. Se3-Cu3-Se1 104.3°). Die Cu2- und Cu3-Atome befinden sich somit in einer annähernd tetraedrischen Umgebung (*s. Tabelle 3.4.1*).

Bindungslänge [pm]		Bindungswinkel [°]	
Cu1 – Se1	237.2	Se1 – Cu1 – Se2	116.6
Cu1 – Se2	238.3	Se2 – Cu2 – Se3	107.1
Cu2 – Se2	238.5	Se3 – Cu3 – Se1	104.3
Cu2 – Se3	237.0		
Cu3 – Se3	236.2		
Cu3 – Se1	240.3		
Cu1 – Cl1	220.8		
Cu2 – Cl2	219.5		
Cu3 – Cl3	219.0		

Tabelle 3.4.1 Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **24**.

Die Cu-Se-Bindungen liegen zwischen 236.2 pm und 240.3 pm. Sie sind somit etwas länger als die Bindungen in Komplexen mit den anionischen zweizähligen Liganden $[(i\text{Pr}_2\text{PSe})_2\text{N}]$ (z. V. [107] 234-237 pm). Es sind keine Cu-Cu-Wechselwirkungen zu beobachten. Die Cu-Cu-Abstände (413-437 pm) sind viel größer der doppelte van-der-Waals-Radius des Kupferatoms (280 pm). Das Phosphoratom ist tetraedisch verzerrt, mit einer P-Se Bindung von 219.0-219.4 pm. Diese ist durch Koordinierung von Selenatomen an Kupfer länger als die Bindung in Ligand **16** (212.4 pm) ^[51]. Die Cu-Cl Bindungen liegen zwischen 219-220.8 pm. Sie sind somit vergleichbar mit den Bindungen in dem trimeren Komplex $[\text{Me}_3\text{PSCuCl}]_3$ (z. V. 220-222 pm).

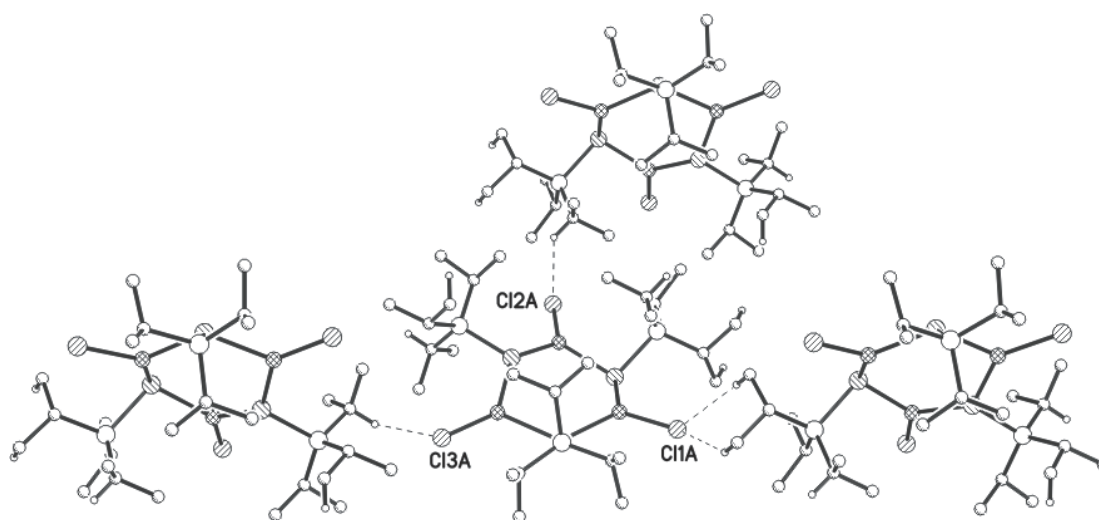
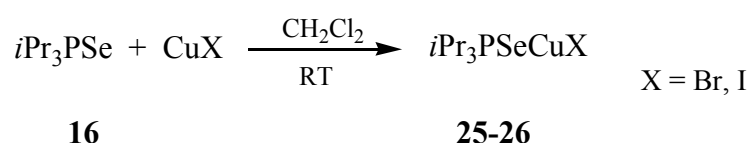


Abbildung 3.4.3 CH...Cl-Kontakte in der Struktur von Tris(triisopropylphosphanselenid-kupfer(I)chlorid) (**24**). (Nicht interagierende Wasserstoffatomen wurden nicht eingezeichnet).

Die trimeren Gruppen sind über Chlor-Wasserstoffbrücken miteinander verbunden. Das Cl1 Atom hat mit den Methylgruppen der Isopropylreste zwei C-H...Cl1 Kontakte mit Abständen von 278.1 pm (Cl1...H25B) und 285.5 pm (Cl1...H32B). Die Cl2 und Cl3 Atome haben mit dem Methinproton von der Isopropylgruppe jeweils einen Kontakt. Diese Kontakte führen zu einer stabilen Packung des Kristalls (Cl2...H27 283.1 pm; Cl3...H34 259.5 pm).

3.4.1.2 Umsetzung von Triisopropylphosphanselenid mit Kupfer(I)bromid und Kupfer(I)iodid

Die überraschenden Reaktionen zwischen Triisopropylphosphansulfid **1** mit einem Äquivalent Silber(I)iodid zu einem 2:1-Komplex sowie zwischen Silber(I)iodid und Triisopropylphosphanselenid zu einem 5:1-Komplex ^[77] haben das Interesse für weitere Umsetzungen von Triisopropylphosphanselenid mit Kupfer(I)iodid geweckt. Auch mit *i*Pr₃PSe-Liganden konnten keine 1:1-Komplexe von Kupfer(I)iodid isoliert werden.



Verbindung	δ ³¹ P-NMR (ppm) CD ₂ Cl	¹ J _{P-Se} (Hz)
(<i>i</i> Pr ₃ PSe)CuCl (24)	68.65	588.3
(<i>i</i> Pr ₃ PSe)CuBr (25)	68.03	593.5
(<i>i</i> Pr ₃ PSe)CuI (26)	68.23	631.1
<i>i</i> Pr ₃ PSe (16)	70.60	692.0

Tabelle 3.4.2 ³¹P-NMR-Verschiebungen der Triisopropylphosphanselenid-kupfer(I)halogenid-Komplexe.

Im ³¹P-NMR-Spektrum ist in beiden Fällen nur eine sehr geringe Änderung der chemischen Verschiebungen im Vergleich zum freien Liganden **16** zu beobachten. Die Kopplungskonstanten J_{P-Se} zeigen im Fall der Kupfer(I)chlorid- und Kupfer(I)bromid-Komplexe etwas kleinere Werte (ca. 40 Hz) im Vergleich zu dem wahrscheinlichen 1:1-Kupfer(I)iodid-Komplex. Ein Vergleich mit der Kopplungskonstante J_{P-Se} im freien Liganden **16** zeigt dagegen kleinere Werte von **24** und **25** (ca. 100 Hz), was für eine relativ starke Koordination des Phosphanselenid-Liganden am Kupferatom spricht.

Das Massenspektrum zeigt bei beiden Komplexen **25** und **26** das Hauptsignal bei m/z = 543. Dieser Peak entspricht dem [(*i*Pr₃PSe)₂Cu]⁺Kation. Die Spektren von **25** und **26** sind mit dem in der Festkörperstruktur als Trimer vorliegenden Komplex **24** identisch. Neben dem Hauptsignal sind im Spektrum weitere Peaks bei m/z = 685 mit einer Intensität von

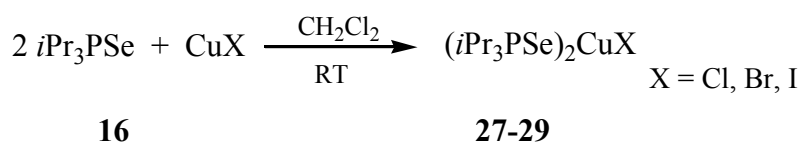
16% bzw. bei $m/z = 733$ mit einer Intensität von 20% zu sehen. Diese weisen die Bildung der Kationen $[(iPr_3PSe)_2Cu_2Br]^+$ und $[(iPr_3PSe)_2Cu_2I]^+$ nach.

Die von dem isolierten Produkt erhaltenen C/H-Analysen haben etwas zu hohe Werte des Kohlenstoff- und Wasserstoff-Gehaltes für den Komplex mit CuCl (gefunden: %C 33.63, %H 6.58; berechnet: %C 31.96, %H 6.26), während sich die gefundenen Werte für den Komplex mit CuBr in guter Korrelation mit den berechneten Werten befinden (%C 28.42, %H 5.60; berechnet: %C 28.25, %H 5.53). Im Fall des 1:1-Komplexes mit CuI sind die erhaltenen Werte größer und deuten damit auf die partielle Bildung des 2:1-Komplexes hin (gefunden: %C 32.23, %H 6.18; berechnet: %C 25.16, %H 4.93).

Es konnten weder mittels Evaporationsmethode aus Dichlormethan noch per Diffusionmethode aus Dichlormethan/Pentan 1:1-Einkristalle von Triisopropylphosphanselenid-kupfer(I)bromid oder Triisopropylphosphanselenid-kupfer(I)iodid isoliert werden.

3.4.2 2:1-Umsetzung von Triisopropylphosphanselenid mit Kupfer(I)-halogeniden

In einem der vorigen Kapitel wurde bereits erwähnt, dass bei der 1:1-Reaktion zwischen iPr_3PSe und Kupferhalogenidverbindungen im Massenspektrum ein Signal des Kations $[(iPr_3PSe)_2Cu]^+$ mit größerer Intensität beobachtet wird. Die Umsetzung von zwei Äquivalenten iPr_3PSe mit einem Äquivalent Kupfer(I)iodid, Kupfer(I)bromid oder Kupfer(I)chlorid führt mit guten Ausbeuten zur Bildung der gewünschten 2:1-Komplexe **27**, **28** und **29**.



Im ^{31}P -NMR-Spektrum ist ein scharfes Signal mit entsprechenden Selen-Satelliten zu beobachten. Ein Vergleich der chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten J_{P-Se} der Komplexe **27**, **28** und **29** zeigt, dass ein Austausch der Halogenatome kaum zu Veränderungen führt. Auch im Vergleich zu den 1:1-Komplexen weichen die Werte der chemischen Verschiebungen kaum voneinander ab.

Im Fall der Kupferchlorid- und Kupferbromid-Komplexe sind die Kopplungskonstanten J_{P-Se} um etwa 40 Hz größer als die in den 1:1-Komplex. Die größere Kopplungskonstante zeigt eine Schwächung der Phosphor-Selen-Bindung und kann als Folge der Koordinierung

eines weiteren Liganden an das Kupferatom interpretiert werden. Der Kupfer(I)iodid-Komplex **29** zeigt im Vergleich zu der wahrscheinlich als 1:1 vorliegenden Verbindung **26** keinen großen Unterschied der Kopplungskonstante $J_{\text{P-Se}}$.

Die Mittelwerte der Kopplungskonstanten $J_{\text{P-Se}}$ von den 1:1-Komplexen (**24** und **25**) und dem freien Liganden (640 Hz bzw. 643 Hz) sind im Vergleich zu den Kopplungskonstanten von den 2:1-Komplexen (**27** und **28**) etwas größer.

Verbindung	δ ^{31}P -NMR (ppm) CD_2Cl	$^1J_{\text{P-Se}}$ (Hz)
$(i\text{Pr}_3\text{PSe})_2\text{CuCl}$ (27)	68.57	637.9
$(i\text{Pr}_3\text{PSe})_2\text{CuBr}$ (28)	68.31	629.4
$(i\text{Pr}_3\text{PSe})_2\text{CuI}$ (29)	68.42	637.8
$i\text{Pr}_3\text{PSe}$ (16)	70.60	692.0

Tabelle 3.4.3 ^{31}P -NMR-Verschiebungen der Triisopropylphosphanselenid-kupfer(I)halogenid-Komplexe im Verhältnis 2:1.

Die Elementaranalysen und Massenspektren zeigen sehr gut vergleichbare theoretische und berechnete Daten und bestätigen die Bildung der 2:1-Komplexe.

Röntgenstrukturanalyse der 2:1-Komplexe **27**, **28** und **29**

Die 2:1-Komplexe, die durch Reaktion von $i\text{Pr}_3\text{PSe}$ -Liganden **16** mit CuCl, CuBr und CuI erhalten wurden, konnten mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse strukturell charakterisiert werden. Alle drei Komplexe sind zu den Komplexen **13**, **14** und **15** mit Phosphansulfid-Liganden isotyp.

Die Komplexe mit den größeren Halogenatomen **28** und **29** kristallisieren in der orthorhombischen Raumgruppe $Pca2_1$. Die Elementarzelle enthält vier Einheiten. Der Komplex **27** mit dem kleineren Halogenatom (Cl) kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit vier Einheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem $[(i\text{Pr}_3\text{PSe})_2\text{CuCl}]$ (s. *Abbildung 3.4.4 a*) $[(i\text{Pr}_3\text{PSe})_2\text{CuBr}]$ bzw. $[(i\text{Pr}_3\text{PSe})_2\text{CuI}]$ Molekül (s. *Abbildung 3.4.4 b*).

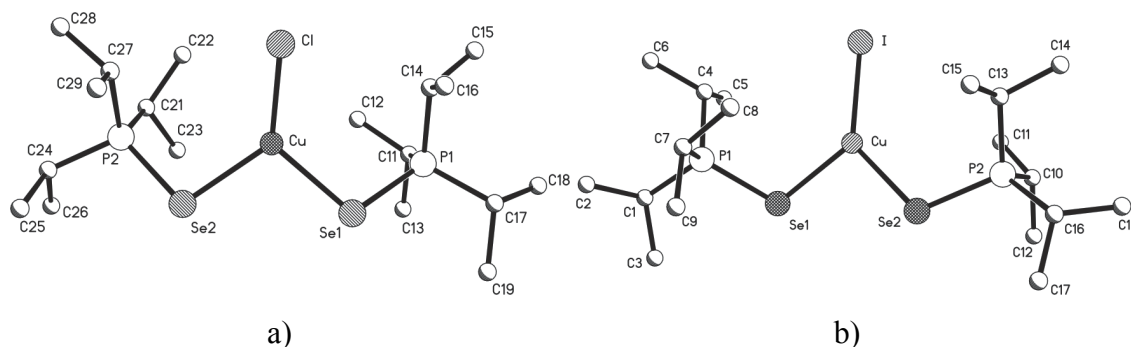


Abbildung 3.4.4 Röntgenstrukturanalyse von **27** (Fig. a) und **29** (Fig. b).

(Die Atomen werden als Kreise mit willkürlichem Radius dargestellt. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet).

Das Kupferatom ist von zwei Selenatomen und einem Halogenatom trigonal-planar koordiniert. Die Festkörperstrukturanalyse dieser drei Komplexe zeigt, dass die Abweichung von der Planarität von vielen Faktoren abhängig ist. So nimmt die Abweichung mit der Größe der Halogenatome ab. Im $[(iPr_3PSe)_2CuI]$ Komplex weicht die Se_2CuI -Einheit nur um 0.36 von der trigonal-planaren Koordination ab, während in dem $[(iPr_3PSe)_2CuBr]$ bzw. $[(iPr_3PSe)_2CuCl]$ Komplex die Abweichung mit 2.09 bzw. 4.96 deutlich wächst. Ein zweiter wichtiger beeinflussender Faktor ist die Stellung der Phosphangruppen zur Se-Cu-X Ebene.

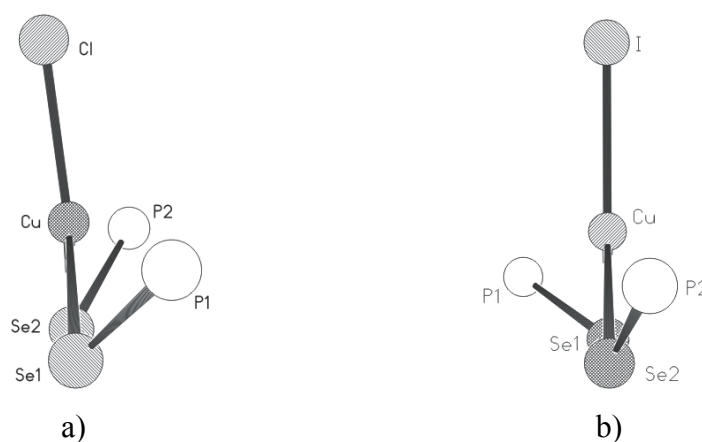


Abbildung 3.4.5 Ansicht entlang der Se-Cu-X-Ebene der 2:1-Komplexe:

a) $[(iPr_3PSe)_2CuCl]$ (**27**); b) $[(iPr_3PSe)_2CuI]$ (**29**).

(Die Atomen werden als Kreise mit willkürlichem Radius dargestellt.

Die Kohlenstoff-atome und die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet).

In **27** rufen die *cis*-orientierten Phosphanreste mit 35.20° bzw. 32.22° einen größeren Torsionswinkel P1-Se1-Cu-Cl bzw. P2-Se2-Cu-Cl hervor, als die in den Komplexen **28** und **29** *trans*-angeordneten Phosphanreste. Die Torsionswinkel in Komplex **28** betragen P1-Se1-Cu-Br 14.51° bzw. P2-Se2-Cu-Br 47.96° sowie P1-Se1-Cu-I 12.05° bzw. P2-Se2-Cu-I 39.02° in Komplex **29** (s. *Abbildung 3.4.5 a) und b)*).

Auch ein Vergleich der Kupfer-Selen-Bindungen bzw. Halogen-Kupfer-Bindungen zeigt erwartete Tendenzen. Beide Bindungen nehmen mit der Größe des Halogenatoms zu. Die Cu-Cl-Bindung ist mit 221.4 pm sowohl im Vergleich zur Cu-Br-(234.9 pm) und Cu-I-Bindung (249.5 pm) als auch im Vergleich zur terminalen Cu-Cl-Bindungen im trimeren 1:1-Komplex kürzer.

Komplexe	$(i\text{Pr}_3\text{PSe})_2\text{CuCl}$ (27)	$(i\text{Pr}_3\text{PSe})_2\text{CuBr}$ (28)	$(i\text{Pr}_3\text{PSe})_2\text{CuI}$ (29)
Bindungslänge [pm]			
Cu-X	221.4	234.9	249.5
Cu-Se1	238.0	236.7	237.3
Cu-Se2	238.2	240.9	238.8
Bindungswinkel [°]			
Se1-Cu-Se2	104.29	103.95	102.81
Cu-Se1-P1	107.48	108.03	105.92
Cu-Se2-P2	100.85	99.60	109.98

Tabelle 3.4.4 Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Bis(triisopropylphosphanselenid)-kupfer(I)halogenid-Komplexen **27**, **28** und **29**.

Die Kupfer-Selen-Bindungen liegen zwischen 236.7 und 240.9 pm. Sie weichen in Abhängigkeit von dem Halogenatom weniger untereinander ab als die Cu-Se-Bindungen in Komplex **27**.

Der Se1-Cu-Se2 Winkel nimmt mit zunehmender Größe der Halogenatome ab. Die Abweichung von der idealen trigonal-planaren Koordination sowie die unterschiedlichen Torsionswinkel P-Se-Cu-X werden durch viele Halogen-Wasserstoff- und Selen-Wasserstoff-Kontakte beeinflusst. Beide Selenatome Se1 und Se2 in Komplexe $[(i\text{Pr}_3\text{PSe})_2\text{CuI}]$ **29** und $[(i\text{Pr}_3\text{PSe})_2\text{CuBr}]$ **28** bilden Wasserstoffbrücken mit einem Methylwasserstoff und mit einem Methinwasserstoff der Isopropylgruppe von gleichen Phosphanrest, während in Komplex $[(i\text{Pr}_3\text{PSe})_2\text{CuCl}]$ **27** die zwei Selen-Wasserstoff-

Kontakte zwischen den Selenatomen und zwei Methylwasserstoff von unterschiedlichen Phosphanresten realisiert sind.

Die Halogenatomen bilden Halogen-Wasserstoff-Kontakte mit Methylwasserstoff oder Methinwasserstoff der Isopropylgruppen (s. *Tabelle 5.3.47*, *Tabelle 5.3.50* und *Tabelle 5.3.53*).

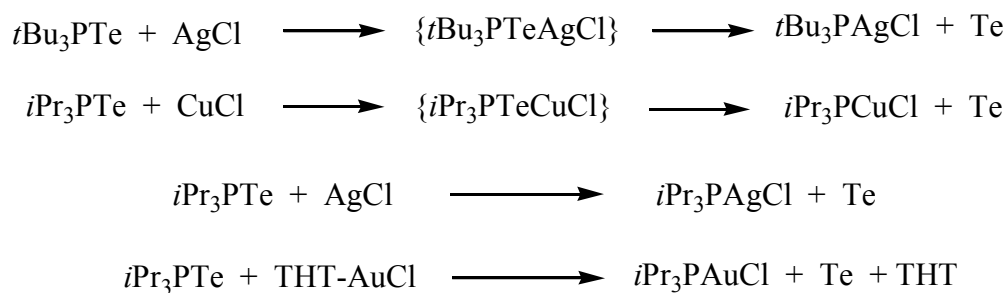
D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
[(iPr₃PSe)₂CuCl] (27)				
C(26)-H(26C)···Se(1)#4	98	301	393.1(2)	156.9
C(16)-H(16A)···Se(2)#2	98	295	388.9(2)	161.1
[(iPr₃PSe)₂CuBr] (28)				
C(14)-H(14)···Se(1)#1	100	295	375.7(3)	138.2
C(19)-H(19B)···Se(2)#1	98	306	383.9(4)	137.8
[(iPr₃PSe)₂CuI] (29)				
C(18)-H(18A)···Se(1)#2	98	297	375.2(8)	137.8
C(10)-H(10)···Se(2)#2	100	312	394.7(8)	140.6

Tabelle 3.4.5 CH···Se-Wechselwirkungen im Packungsbild von Bis(triisopropylphosphanselenid)-kupfer(I)halogenid-Komplexen **27**, **28** und **29**.

3.5 Untersuchung von Silber(I)-Komplexen mit Triisopropylphosphantellurid als Liganden

Aufgrund des weichen Tellurzentrums und des Dipolcharakters der P^+-Te^- Bindung sollten Phosphantellurid-Liganden R_3PTe mit weichen Metall-Ionen im Vergleich zu Phosphanoxiden, -sulfiden oder -seleniden die stabilsten Komplexe bilden. Über Komplexe mit R_3PTe -Liganden ist bis jetzt kaum in der Literatur berichtet wurden. Nur wenige Komplexe wurden bisher isoliert. Eines der wenigen Beispiele ist der von Kuhn hergestellte und strukturell charakterisierte Komplex $tBu_3PTeW(CO)_5$ [8].

Die Komplexe von Phosphantelluridliganden mit Münzmetallen in der Oxidationsstufe +I sind in Lösung sehr instabil und zerfallen rasch unter Freisetzung von elementarem Tellur. Die Bildung von elementarem Tellur kann jedoch für die Darstellung von Halbleitermaterialien [112] oder polytellurider Ionen wie in $[AgTe_7]$ [113] genutzt werden. In Anwesenheit von Lewis-Säuren erfolgt Tellurextrusion [13]. Die Untersuchungen von C. Druckenbrodt über diese Reaktionen von Münzmetall-(I)-halogeniden mit R_3PTe -Liganden haben gezeigt, dass bei der Reaktion von Gold(I)-chlorid mit Triisopropylphosphantellurid **30** die Tellurextrusion spontan abläuft. Im ^{31}P -NMR-Spektrum wird nur die Bildung des Triisopropylphosphangold(I)chlorid-Komplexes beobachtet. Im Fall der Reaktion von Kupfer(I)chlorid kann im ^{31}P -NMR-Spektrum dagegen die Bildung des gewünschten Triisopropylphosphantellurid-kupfer(I)chlorid-Komplexes nachgewiesen werden. Nach kurzer Zeit erfolgt jedoch durch Tellurextrusion die Bildung des entsprechenden Phosphankupfer(I)chlorid-Komplexes.



Scheme 3.5.1 Untersuchung der Reaktivität von Triisopropylphosphantellurid-Liganden gegenüber Münzmetall(I)halogeniden; (THT = Tetrahydrothiophen).

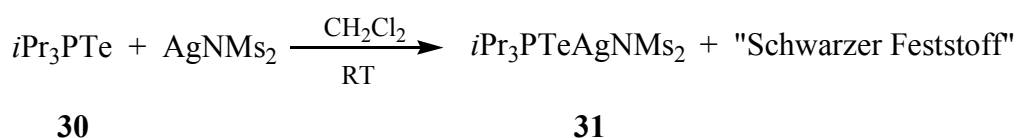
Die Stabilität der Komplexe wird von der Größe der am Phosphoratom gebundenen Reste beeinflusst. Die im Vergleich zur tert-Butyl-Gruppe besseren Donor-Eigenschaften der Isopropylgruppe sowie der kleinere sterische Anspruch führen zur Bildung des stabilen Triisopropylphosphantellurid-silber(I)chlorid-Komplexes. Auch im Fall des $t\text{Bu}_3\text{P}(\text{Te})\text{AgCl}$ -Komplexes findet wie bei den Gold(I)-und Kupfer(I)-Komplexen innerhalb kürzester Zeit eine Zersetzung zu Tellur und $t\text{Bu}_3\text{PAgCl}$ statt.

Die anionischen zweizähligen Phosphantellurid Liganden $\{[\text{R}_2\text{P}(\text{Te})_2\text{N}]\}^-$ ($\text{R} = i\text{Pr}, \text{Ph}$) sind gegenüber der Detellurierung weniger empfindlich als die neutralen Phosphantellurid-Liganden $\text{R}_3\text{P}(\text{Te})$. Literaturbekannt sind $\{[\text{R}_2\text{P}(\text{Te})_2\text{N}]\}^-$ -Komplexe mit Münzmetallen(I) durch Chivers^[114, 115]. Die ersten Komplexe von Silber(I) mit neutralen $i\text{Pr}_3\text{P}(\text{Te})$ -Liganden wurden von C. Druckenbrodt hergestellt und strukturell charakterisiert^[32]. Es handelt sich um 1:1- und 2:1-Komplexe mit Silber(I)dimesylamid. Um tiefere Verständnis der Rolle von $\text{R}_3\text{P}(\text{Te})$ als Ligand gegenüber Silber(I) zu gewinnen, wurden in dieser Arbeit weitere Silber(I)-Komplexe mit $i\text{Pr}_3\text{P}(\text{Te})$ -Liganden **30** in Abhängigkeit von der stöchiometrischen Zusammensetzung und mit verschiedenen Gegenionen untersucht.

3.5.1 Untersuchung von Komplexen im Verhältnis 1:1

3.5.1.1 Umsetzung von Triisopropylphosphantellurid mit Silber(I)dimesylamid und Silber(I)hexafluoroantimonat

Umsetzungen von Silber(I)dimesylamid mit Triisopropylphosphantellurid wurden nach Angaben von C. Druckenbrodt durchgeführt. Der 1:1-Komplex entsteht sofort unter Bildung eines schwarzen Niederschlages, der in allen gängigen Lösungsmitteln unlöslich ist. Das Produkt kann aus der gelben Reaktionslösung als gelblicher Feststoff isoliert werden.



Der schwarze Feststoff konnte aufgrund der Unlöslichkeit nur elementaranalytisch und infrarotspektroskopisch untersucht werden. C. Druckenbrodt hatte den „schwarzen Feststoff“ von Triisopropylphosphantellurid mit Silber(I)chlorid im Verhältnis 1:1 untersucht. Die gefundenen Werte entsprachen einer theoretischen Zusammensetzung von $\text{C}_{45}\text{H}_{105}\text{Ag}_3\text{Cl}_3\text{P}_5\text{Te}_3$ und können somit der Verbindung $(i\text{Pr}_3\text{P})_5\text{Ag}_3\text{Cl}_3\text{Te}_3$ zugeordnet werden. Auch im Fall der Umsetzung von Phosphantellurid-Liganden mit

Silber(I)dimesylamid scheint der unlösliche schwarze Feststoff hochpolymere Aggregate zu enthalten. Durch Gasraumdifffusion gelang es, aus der gelben Lösung gute Einkristalle zu isolieren und strukturell zu charakterisieren. Mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse konnte C. Druckenbrodt zeigen, dass Komplex **31** als Dimer kristallisiert.

Komplex **31** ist isotyp zu den Silber(I)dimesylamid-Komplexen **3** und **17**. Ein Vergleich von Dimer **31** mit den Dimeren **3** und **17** zeigt, dass der Komplex mit Triisopropylphosphantellurid die höchste Symmetrie aufweist. Die N-Ag-Ag(#)-N(#) Atome in **31** haben eine lineare Anordnung. In Komplex **31** ist der Ag-Ag-Abstand mit 290.8 pm unerwartet kleiner als in Komplex **3** (308.7 pm) oder Komplex **17** (307.9 pm). Die Beobachtung, dass in den Dimeren mit verbrückenden Phosphanchalkogenidliganden der M...M-Abstand in der folgende Reihe mTe » mS » mSe abnimmt, steht in Kontrast zu den Beobachtungen in Komplexen mit verbrückenden Halogenatomen (mI » mBr » mCl), in denen mit zunehmender Grösse von Halogenatomen der M...M-Abstand kürzer wird ^[128]. Die Dimesylamidanionen sind kovalent über die N-Atome an die Silberatome gebunden. Das Packungsbild zeigt viele Sauerstoff-Wasserstoff-Wechselwirkungen, die eine stabile Packung der Dimere bewirken.

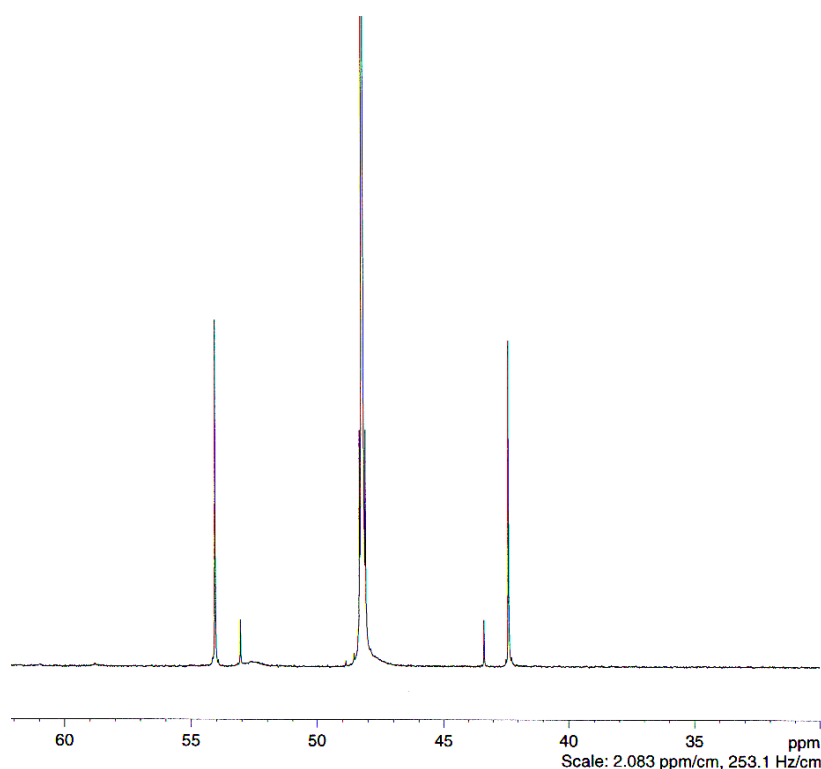


Abbildung 3.5.1 ³¹P-NMR-Spektrum des Komplex **31**.

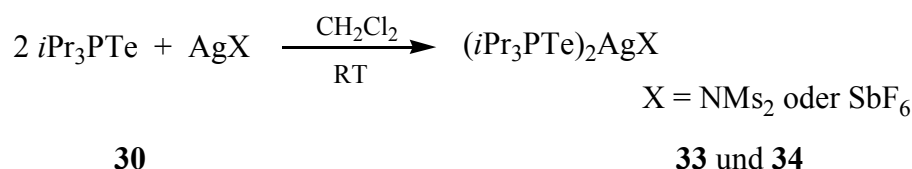
Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei 48.21 ppm mit zwei Phosphor-Tellur-Kopplungen von $J_{(\text{P-125-Te})} = 1418.6 \text{ Hz}$ und $J_{(\text{P-123-Te})} = 1176.5 \text{ Hz}$. Auch die Phosphor-Kohlenstoff-Kopplung ist mit $J_{(\text{P-C})} = 27.9 \text{ Hz}$ zu beobachten.

Im ^{125}Te -NMR-Spektrum ist nur ein Dublett bei -825.18 ppm mit einer $J_{(\text{Te-P})}$ Kopplung von 1419.15 Hz zu beobachten. Bei Umsetzung von Triisopropylphosphantellurid mit Silber(I)hexafluoroantimonat zeigt die Reaktionlösung im ^{31}P -NMR-Spektrum ein Signal bei 50.67 ppm mit einer Kopplungskonstante $J_{(\text{P-125-Te})}$ von 1320.0 Hz. Wie bei den Komplexen mit Phosphansulfid- oder Phosphanselenid-Liganden, konnten auch bei dem 1:1-Komplex **32** keine Kristalle erhalten werden, die die Durchführung einer Röntgenstrukturanalyse ermöglicht hätten.

3.5.2 Untersuchung zu Mehrfachkoordinierung des Ag(I)-Ions durch Triisopropylphosphantellurid-Liganden

3.5.2.1 2:1-Umsetzung von Triisopropylphosphantellurid mit Silber(I)dimesylamid und Silber(I)hexafluoroantimonat

Der 2:1-Komplex von $i\text{Pr}_3\text{PTe}$ mit Silber(I)dimesylamid konnte von C. Druckenbrodt isoliert und strukturell charakterisiert werden ^[77].



Während der 2:1-Komplex **4** mit Phosphansulfid-Liganden eine monomere molekulare Struktur hat, deren Silberatome sich durch Koordinierung von zwei terminalen Liganden und einer Dimesylamid-Gruppe in einer trigonal planaren Umgebung befinden (*Abbildung 3.5.2 a*)), zeigt der 2:1-Komplex **33** in der Festkörperstruktur ein unsymmetrisches Dimer (*Abbildung 3.5.2 b*)). Eine Dimesylamid-Gruppe ist über das Stickstoffatom terminal am Silberatom koordiniert, während die zweite Dimesylamid-Gruppe von dem binuklearen Kation vollständig getrennt ist. In dem binuklearen Kation ist ein $i\text{Pr}_3\text{PTe}$ -Ligand überbrückend an die beiden Silberatome gebunden.

Das Silberatom Ag#1 ist an einen überbrückenden Liganden $i\text{Pr}_3\text{PTe}$ und zwei terminale Liganden $i\text{Pr}_3\text{PTe}$ koordiniert, während das Silberatom Ag#2 an einen überbrückenden und einen terminalen $i\text{Pr}_3\text{PTe}$ Liganden sowie an eine Dimesylamid-Gruppe koordiniert ist.

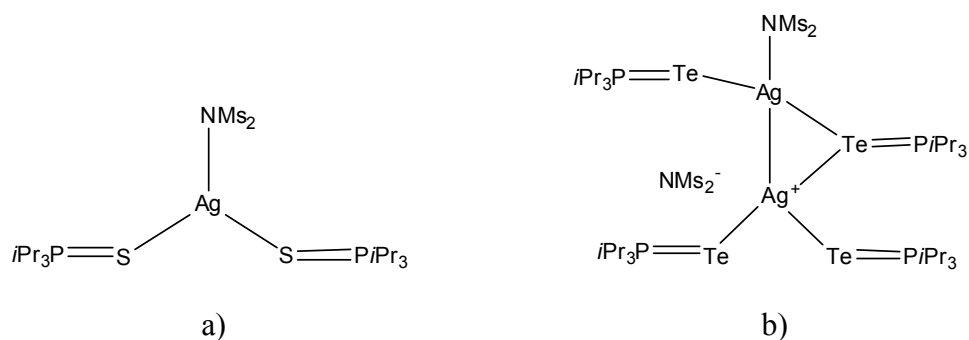


Abbildung 3.5.2 Abbildung der Strukturen der Komplexe **4** und **33**

Ein Austausch des Silbergegenions zeigt einen großen Einfluss auf die Festkörperstruktur der Silber(I)-Komplexe. Die 2:1-Umsetzung von iPr_3PTe mit Silber(I)-hexafluoroantimonat in Dichlormethan bei RT führt zu dem gewünschten Produkt **34**. Die Kristallisation per Evaporationsmethode aus Dichlormethan ergab gelbe Einkristalle, die gut für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

Das Produkt wurde mit Hilfe von spektroskopischen Methoden charakterisiert. Der Komplex $(\text{iPr}_3\text{PTe})_2\text{AgSbF}_6$ (**34**) zeigt im ^{31}P -NMR-Spektrum ein sehr sauberes Spektrum mit einem Signal bei 48.22 ppm (z. V. $(\text{iPr}_3\text{PTe})_2\text{AgNMs}_2$ 40.20 ppm, $J_{(\text{P}-125-\text{Te})} = 1451.6$ Hz, $J_{(\text{P}-123-\text{Te})} = 1204$ Hz), das ein Paar Tellursatelliten hat. Die Kopplungskonstante ist mit einem Wert von $J_{(\text{P}-125-\text{Te})} = 1434.8$ Hz etwas größer als in dem Komplex **29**.

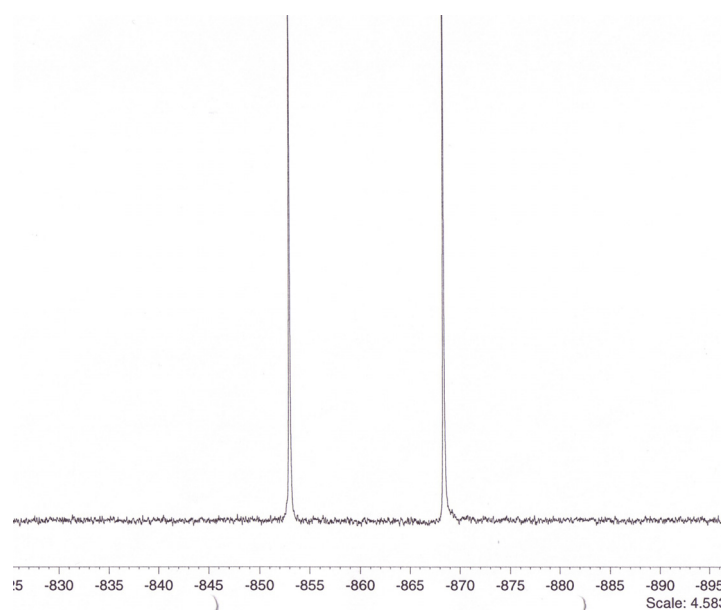


Abbildung 3.5.3 ^{125}Te -NMR-Spektrum von Bis(triisopropylphosphantellurid)-silber(I)dimesylamid **33**.

In den ^{125}Te -NMR-Spektren der Komplexe sind Dubletts bei -860.73 ppm (**33**) und bei -848.20 ppm (**34**) mit Kopplungskonstanten von $J_{(\text{Te-P})} = 1451.9 \text{ Hz}$ (**33**) bzw. $J_{(\text{Te-P})} = 1435.6 \text{ Hz}$ (**34**) zu beobachten.

Röntgenstrukturanalyse von Bis(triisopropylphosphantellurid)-silber(I)-hexafluoroantimonat 34

Die Rolle des Triisopropylphosphantellurids als überbrückender Ligand zu fungieren, ist in dem 2:1 Komplex mit Silber(I)hexafluoroantimonat stärker zu beobachten.

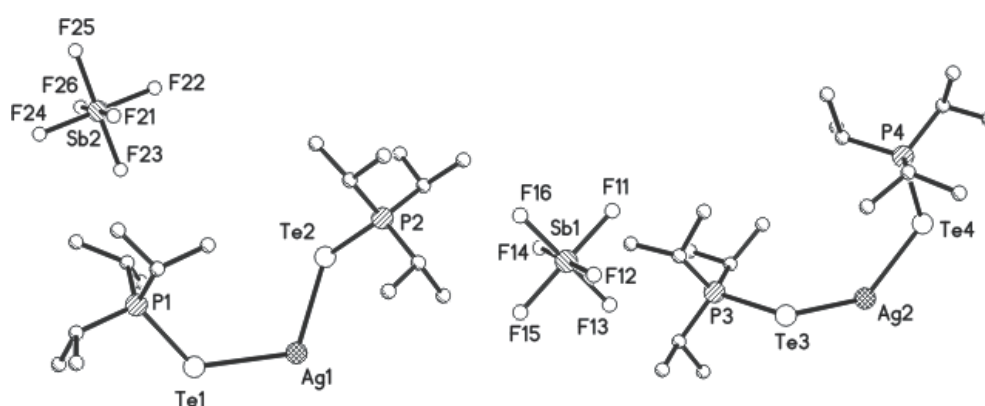


Abbildung 3.5.4 Asymmetrische Einheit des Bis(triisopropylphosphantellurid)-silber(I)hexafluoroantimonat **34**. (Die Atomen werden als Kreise mit willkürlichem Radius dargestellt. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet).

Die Festkörperstrukturanalyse ergibt, dass die Verbindung **34** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ kristallisiert mit acht monomeren Einheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus zwei $[\text{Ag}(\text{iPr}_3\text{PTe})_2]^+$ Kationen und zwei Hexafluoroantimonat-Anionen (s. *Abbildung 3.5.4*). Diese kationische Einheiten werden durch die Symmetrieoperatoren $[-x, -y, -z]$ und $[-x, -y+1, -z]$ bzw. $[-x+1, -y+2, -z]$ und $[-x+1, -y+3, -z]$ zu zwei linearen kationischen polymeren Ketten angeordnet, die aus spirozyklischen Vierringen Ag_2Te_2 gebildet sind. Dies lässt sich durch die besseren Donoreigenschaften des Telluratoms im Vergleich zu den Selen- oder Schwefelatomen erklären, die eine polymere Zick-Zack Struktur mit linearen Se-Ag-Se- bzw. S-Ag-S-Einheiten bilden.

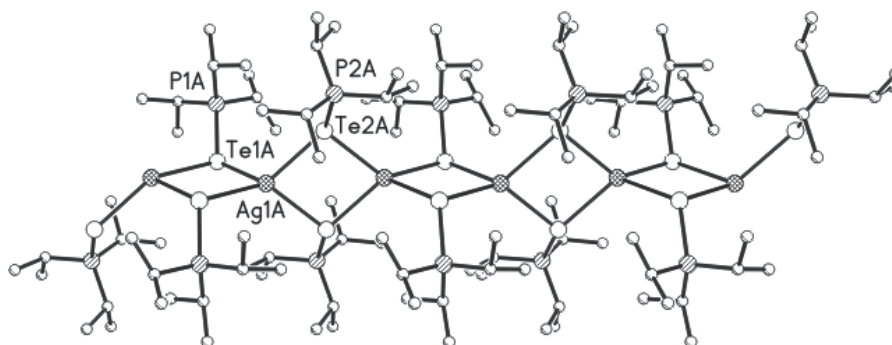


Abbildung 3.5.5 Ausschnitt aus der polymerische Kette von **34**; Sicht entlang Achse b.

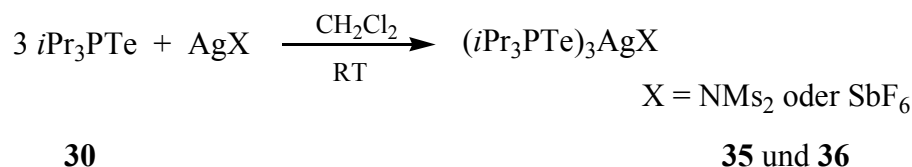
(Die Atomen werden als Kreise mit willkürlichem Radius dargestellt. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet).

Die Silberatome sind tetraedrisch verzerrt von vier überbrückenden Phosphantellurid-Liganden umgeben (Te1-Ag-Te2 128.13° ; Te1-Ag-Te1\# 85.46° ; Te1\#-Ag-Te2\# 128.0 ; Te2-Ag-Te2\# 82.20). Die Telluratome sind trigonal-pyramidal koordiniert. Im Packungsbild des Komplexes wachsen die Polymerketten in Richtung der b-Achse und bilden mit den Anionen SbF_6^- Fluor-Wasserstoff-Kontakte. Die Silber-Tellur-Bindungen haben Werte zwischen 276.9–290.1 pm und liegen damit im gleichen Bereich wie die Bindungen im Vierring Ag_2Te_2 des 1:1-Komplexes **31** (z. V. 280–281 pm). Die Tellur-Phosphor Bindungen sind um 2 pm länger (242–243 pm) als die terminalen Liganden des Komplexes **31** (240–241 pm), jedoch vergleichbar mit den Bindungen der überbrückenden Liganden, was auf eine stärkere Koordinierung des Telluratoms an das Silberatom hinweist.

Zwischen den Silberatomen sind keine d^{10} - d^{10} -Wechselwirkungen zu beobachten. Die kürzesten Abstände liegen zwischen 409.9 und 437.3 pm. Sie sind somit viel länger als die Summe der van-der-Waals-Radien (344 pm).

3.5.2.2 3:1-Umsetzung von Triisopropylphosphantellurid mit Silber(I)dimesylamid und Silber(I)hexafluoroantimonat

Die Komplexe **35** und **36** waren wie die bei den Untersuchungen von Silber(I)-Komplexen mit $i\text{Pr}_3\text{PS}$ und $i\text{Pr}_3\text{PSe}$ dargestellten Komplexe durch Umsetzung von drei Äquivalenten Triisopropylphosphantellurid **30** mit den entsprechenden Silber(I)-Salzen in guten Ausbeuten zugänglich.



Der Komplex (*i*Pr₃PTe)₃AgNMs₂ (**35**) bildete sich wie die 1:1- oder 2:1-Komplexe in Acetonitril bei RT schnell unter sofortiger Fällung eines schwarzen Niederschlages. Nach Filtration konnte das Produkt als gelber Feststoff isoliert werden, wobei eine gelbe Mutterlauge verblieb.

Durch Kristallisation in Acetonitril war es möglich, gelbe Einkristalle von **35** zu erhalten, die auch für die Röntgenstrukturanalyse genutzt werden konnten. Auch aus der Reaktionslösung des Komplexes (*i*Pr₃PTe)₃AgSbF₆ (**36**) wurden sehr gute gelbe Kristalle erhalten.

Im ³¹P-NMR-Spektrum der Komplexe **35** und **36** ist ein Hauptsignal bei 45.47 ppm bzw. 45.89 ppm zu beobachten. Im Spektrum von Komplex **35** treten die zwei Satellitenpaare mit verschiedenen Intensitäten auf. Diese Beobachtung kann auf die unterschiedliche Häufigkeit der beiden NMR-aktiven Kerne (¹²⁵Te und ¹²³Te) von Tellur zurückgeführt werden. Das Isotop ¹²⁵Te hat eine größere Häufigkeit und damit eine stärkere Intensität der Satelliten im ³¹P-NMR-Spektrum. Die große Kopplungskonstante ist dem ¹²⁵Te-Isotop zuzuordnen und hat einen Wert von 1498.9 Hz, während die zweite Kopplungskonstante für die Kopplung des ³¹P-Kerns mit dem ¹²³Te-Kern einen deutlich kleineren Wert von 1246.1 Hz hat.

Komplexe	δ ³¹ P-NMR (ppm) CD ₂ Cl	¹ J _{P-125-Te} (Hz)	¹ J _{P-123-Te} (Hz)	δ ¹²⁵ Te-NMR (ppm) CD ₂ Cl	¹ J _{Te-P} (Hz)
(<i>i</i> Pr ₃ PTe)AgNMs ₂ (31)	48.21	1418.6	1176.5	-825.1	1419.5
(<i>i</i> Pr ₃ PTe)AgSbF ₆ (32)	50.67	1320.0	-	-822.7	1332.6
(<i>i</i> Pr ₃ PTe) ₂ AgNMs ₂ (33)	47.30	1452.0	1204.0	-860.8	1451.9
(<i>i</i> Pr ₃ PTe) ₂ AgSbF ₆ (34)	48.22	1434.8	-	-848.2	1435.6
(<i>i</i> Pr ₃ PTe) ₃ AgNMs ₂ (35)	45.47	1498.9	1246.1	-892.4	1501.7
(<i>i</i> Pr ₃ PTe) ₃ AgSbF ₆ (36)	45.89	1472.3	-	-881.5	1473.5
<i>i</i> Pr ₃ PTe ^[77] (30)	44.40	1674.2	-	-1000.8	1675

Tabelle 3.5.1 ³¹P-NMR- und ¹²⁵Te-NMR-Verschiebungen der Triisopropylphosphantelluridsilber(I)-Komplexe.

Im Spektrum von Komplex **36** ist ein Satellitenpaar mit einer Kopplungskonstante $J_{(P-125-Te)} = 1472.3$ Hz zu beobachten. Es wurden keine Satelliten, die der Kopplung des ^{31}P -Kerns mit dem ^{123}Te -Kern in Komplex **36** zuzuordnen sind, beobachtet.

Ein Vergleich der ^{31}P -NMR-Spektren von **35** und **36** mit den Spektren der entsprechenden 2:1 Komplexe (**33** und **34**) weist nur eine geringe Hochfeldverschiebung von 2 ppm bzw. 2.5 ppm auf. Das ^{125}Te -NMR-Spektrum zeigt ein Dublett bei -892.4 ppm mit einer Kopplungskonstante von 1501.7 Hz für den Komplex **35**, während für den Komplex **36** ein Dublett bei -881.6 ppm mit $J_{(Te-P)} = 1473.5$ Hz zu sehen ist.

Röntgenstrukturanalyse von Tris(triisopropylphosphantellurid)silber(I)dimesylamid **35**

Der 3:1-Komplex zeigt in der Festkörperstruktur ein Ionengitter bestehend aus Tris(triisopropylphosphantellurid)-Silber(I)-Kationen und Dimesylamid-Anionen. Die Silber(I)-Atome sind von drei terminal gebundenen iPr_3PTe -Liganden trigonal-planar koordiniert. Die Struktur ist zum 3:1-Komplexen mit iPr_3PSe (**21b**) isotyp. Verbindung **35** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit acht Einheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem Tris(triisopropylphosphantellurid)silber(I)-Kation und einem Dimesylamid-Anion (s. *Abbildung 3.5.6*).

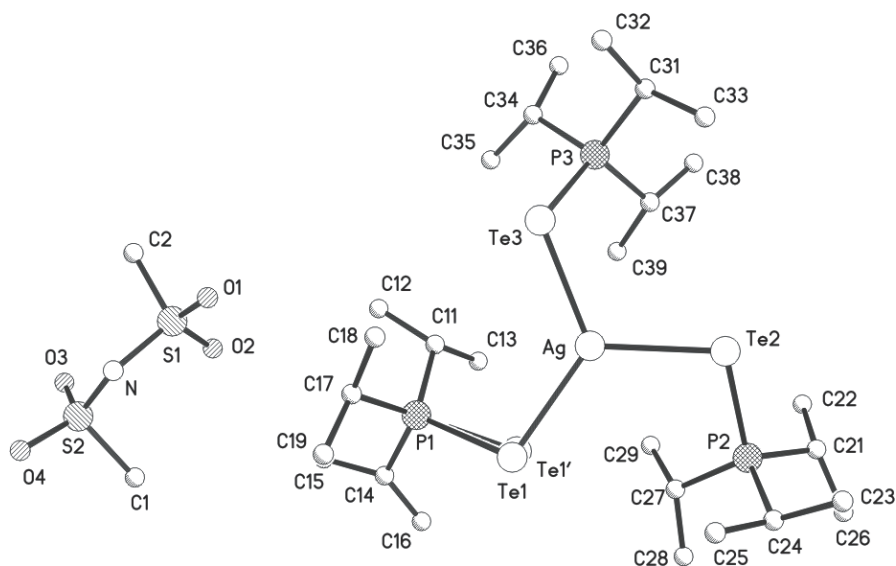


Abbildung 3.5.6 Struktur von Tris(triisopropylphosphantellurid)-silber(I)-dimesylamid (**35**) im Kristall. (Die Atomen werden als Kreise mit willkürlichem Radius dargestellt. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet).

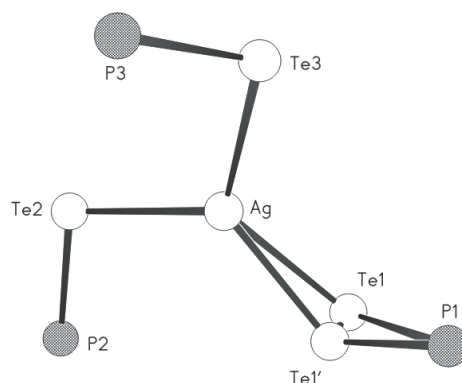


Abbildung 3.5.7 Reduzierte Abbildung von dem Kation im Komplex **35**.

(Die Kohlenstoffatome und die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet).

Das Te1-Atom ist ungeordnet und wurde mit zwei teilbesetzten Positionen verfeinert. Die Silber-Tellur-Bindungen (Ag-Te2: 271.7 pm und Ag-Te3: 273.5 pm) sind vergleichbar mit den Silber-Tellur-Bindungen der terminal gebundenen Phosphantellurid-Liganden in Komplex **33**. Für das ungeordnete Telluratom wurden Bindungsabstände von 273.3 pm (Ag-Te1) und 267.3 pm (Ag-Te1') gefunden.

Das Te1 besitzt eine Phosphor-Tellur Bindung P-Te1 von 248.1 und 226.8 pm, während die Phosphor-Tellur-Bindungen P-Te2 und P-Te3 Werte von 240.5 und 239.9 pm aufweisen. Diese Werte liegen zwischen den Längen von Einfach- und Doppelbindungen und stehen in guter Korrelation zu dem 2:1-Komplex **33** (240.0-242.1 pm).

Das Dimesylamid anion ist mit dem Kation über mehrere schwache C-H...O Wasserstoffbindungen verbunden. Die Kationen bilden über Te2...H-C-Wechselwirkungen (392.5 pm) Dimere, die vergleichbar mit den Dimeren in Komplex **21b** sind (s. *Tabelle 5.3.59*).

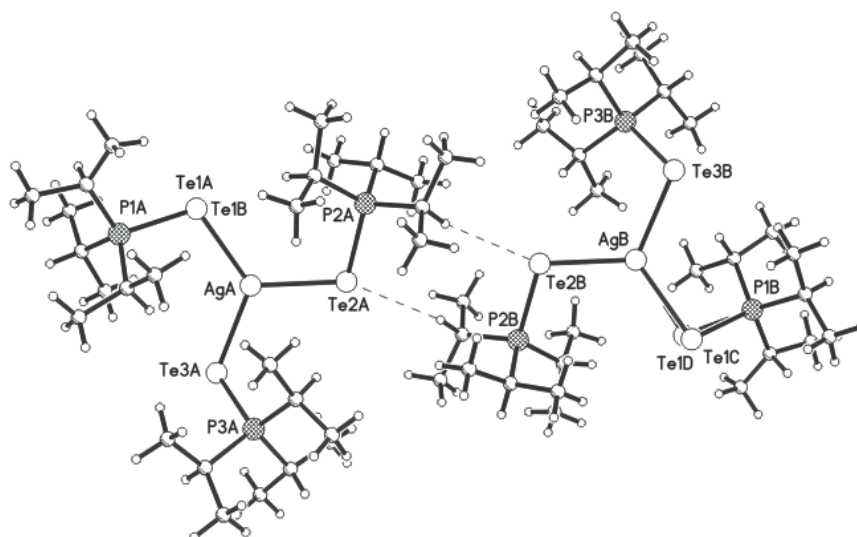


Abbildung 3.5.8 Bildung des Dimeren über Te...H-C-Kontakte von **35**.

(Die Atomen werden als Kreise mit willkürlichem Radius dargestellt. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet).

Röntgenstrukturanalyse von *Tris(triisopropylphosphantellurid)-silber(I)-hexafluoroantimonat 36*

Wie schon erwähnt, wurden aus der Reaktionslösung des Komplexes $(i\text{Pr}_3\text{PTe})_3\text{AgSbF}_6$ (**36**) gelbe Kristalle erhalten. Verbindung **36** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1 mit acht Einheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus vier *Tris(triisopropylphosphantellurid)-silber(I)-Kationen* und vier *Hexafluoroantimonat-Anionen* (s. *Abbildung 3.5.9*).

Die Silber-Tellur-Bindungen (von 268.3 pm bis 274.0 pm) sind vergleichbar mit den Silber-Tellur-Bindungen der terminal gebundenen Phosphantellurid-Liganden in Komplexe **33** oder **35**. Die Phosphor-Tellur-Bindungen haben Werte zwischen 238.0 pm und 240.7 pm, und liegen damit zwischen den Längen von Einfach- und Doppelbindungen.

Die Längen der Phosphor-Tellur-Bindungen im Komplex **36** stehen in guter Korrelation zu dem 2:1-Komplex **33** (240.0 - 242.1 pm) und dem 3:1 Komplex **35** (239.9 - 240.5 pm).

Die Abweichung von der Planarität (die Senkrechte zum Telluratomen-Ebene) des trigonal-planar koordinierten Silberatom im Komplex **36** ist im Molekül III größer als in den drei anderen Molekülen ($d = 18.1$ pm (III); 17.8 pm (I); 11.1 pm (II) und 10.6 pm (IV)).

Im Packungsbild von Komplex **36** sind viele Fluor-Wasserstoff-Kontakte zu beobachten und wieder einige schwache Tellur-Wasserstoff-Wechselwirkungen (s. *Tabelle 5.3.62*).

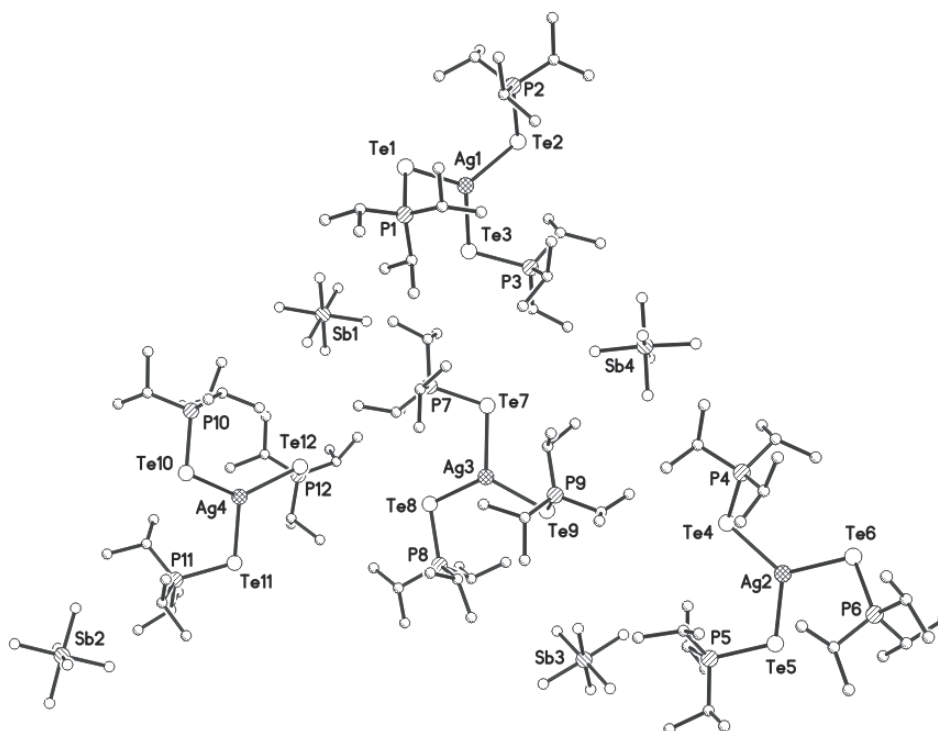


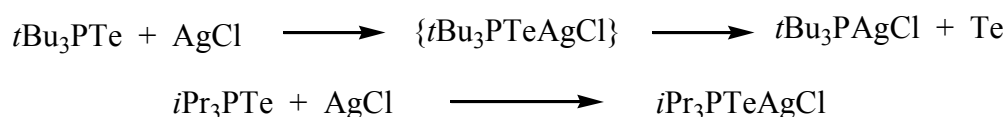
Abbildung 3.5.9 Asymmetrische Einheit des Tris(triisopropylphosphantellurid)-silber(I)-hexafluoroantimonats **36**. (Die Atomen werden als Kreise mit willkürlichem Radius dargestellt. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet).

Einheiten	Bindungslänge [pm]				Bindungswinkel [°]	
Molekül 1	Ag1 – Te1	270.8	Te1 – P1	238.2	Te1 – Ag1 – Te2	127.6
	Ag1 – Te2	270.7	Te2 – P2	238.8	Te1 – Ag1 – Te3	119.7
	Ag1 – Te3	274.0	Te3 – P3	239.3	Te2 – Ag1 – Te3	111.3
Molekül 2	Ag2 – Te4	268.3	Te4 – P4	240.4	Te4 – Ag2 – Te5	119.5
	Ag2 – Te5	271.8	Te5 – P5	240.5	Te4 – Ag2 – Te6	123.4
	Ag2 – Te6	271.2	Te6 – P6	237.7	Te5 – Ag2 – Te6	116.6
Molekül 3	Ag3 – Te7	273.9	Te7 – P7	239.0	Te7 – Ag3 – Te8	114.9
	Ag3 – Te8	269.4	Te8 – P8	240.1	Te7 – Ag3 – Te9	116.5
	Ag3 – Te9	272.1	Te9 – P9	240.7	Te8 – Ag3 – Te9	127.3
Molekül 4	Ag4 – Te10	270.4	Te10 – P10	240.2	Te10 – Ag4 – Te11	116.0
	Ag4 – Te11	273.1	Te11 – P11	239.8	Te10 – Ag4 – Te12	129.4
	Ag4 – Te12	272.3	Te12 – P12	238.0	Te11 – Ag4 – Te12	114.1

Tabelle 3.5.2 Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **36**.

3.5.3 Untersuchung von Triisopropylphosphantellurid-silber(I)halogenid-Komplexen

Die Studien von C. Druckenbrodt über Komplexe von Münzmetall(I)chloriden mit Trialkylphosphantellurid-Liganden konnten zeigen, dass die Komplexe mit Kupfer(I)chlorid eine sehr kurze Lebenszeit haben. Durch die rasche Zersetzung unter Eliminierung von elementarem Tellur konnten diese Komplexe nur in Reaktionslösung mit Hilfe der ^{31}P -NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Die Umsetzung von Gold(I)chlorid-THT mit Trialkylphosphantellurid-Liganden führt unter Extrusion von Tellur zu den entsprechenden R_3PAuCl -Komplexen. Während der Komplex $t\text{Bu}_3\text{PTeAgCl}$ eine ähnlich kurze Lebenszeit hat wie die Komplexe der Kupfer(I)halogenide, lässt sich der Komplex $i\text{Pr}_3\text{PTeAgCl}$ als gelber Feststoff isolieren und charakterisieren.

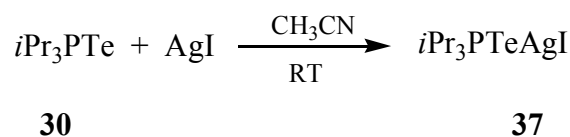


Scheme 3.5.2 Untersuchung der Reaktivität von Trialkylphosphantellurid gegenüber Silber(I)chlorid.

C. Druckenbrodt hat bereits begonnen, Reaktionen von $i\text{Pr}_3\text{PTe}$ mit Silber(I)halogeniden zu untersuchen. Es gelang, 1:1-Komplexe mit Silberchlorid und Silberbromid sowie 2:1-Komplexe mit Silberchlorid und Silberiodid zu isolieren. Diese Komplexe wurden nur mit Hilfe der Elementaranalyse und spektroskopischer Methoden nachgewiesen.

Da eine Aufklärung der Konstitution des 5:1-Produktes aus der Reaktion von Silber(I)iodid mit Triisopropylphosphanselenid nicht möglich war und bei der 1:1-Umsetzung von Kupfer(I)iodid mit Triisopropylphosphansulfid nur ein 2:1-Komplex isoliert wurde, wurden die Komplexe der Silber(I)halogenide aufgrund der höheren Reaktivität der Telluratome mit Triisopropylphosphantellurid untersucht.

Die Darstellung des 1:1-Komplexes **37** wurde durch Reaktion von einem Äquivalent Silber(I)iodid mit einem Äquivalent Triisopropylphosphantellurid bei RT in Acetonitril erreicht. Auch bei dieser Umsetzung fiel sofort eine erhebliche Menge an schwarzem Feststoff aus.



^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchungen der Reaktionslösung zeigten hierbei nicht wie bei der Reaktion mit Kupfer(I)iodid- oder Gold(I)iodid-Komplexen das erwartete Folgeprodukt der Tellurextrusion, sondern einen Triisopropylphosphansilber(I)iodid-Komplex. Die Abtrennung des schwarzen Rückstandes und die Entfernung des Lösemittels im Vakuum führte zu einem gelborangen Feststoff. Das Produkt **37** wurde aus Acetonitril kristallisiert und die Kristalle mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.

Bei den 1:1-Umsetzungen von $i\text{Pr}_3\text{PTe}$ (**30**) mit Silber(I)iodid ist nach 10 Minuten im ^{31}P -NMR-Spektrum ein scharfes Signal mit einer chemischen Verschiebung von 43.2 ppm zu beobachten.

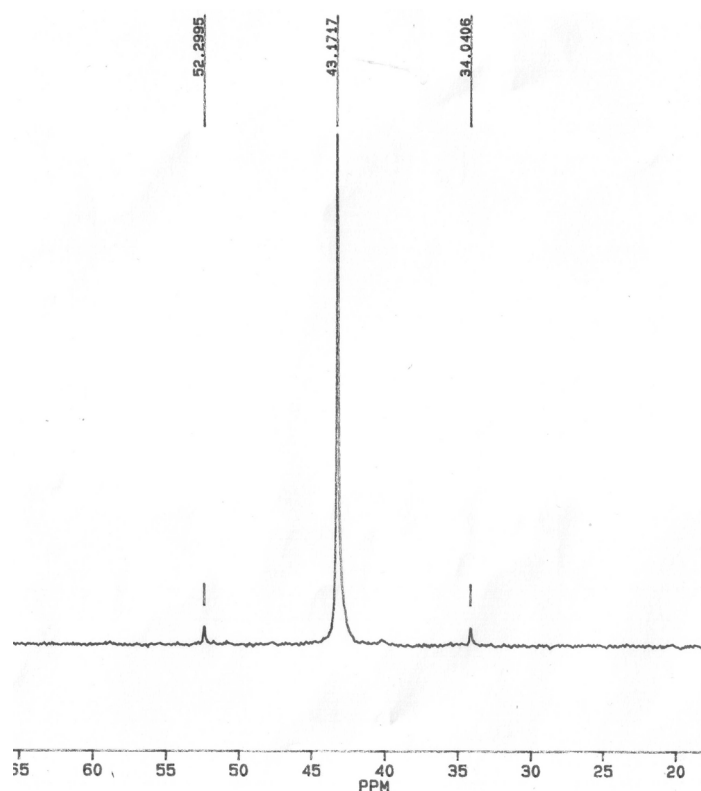


Abbildung 3.5.10 ^{31}P -NMR-Spektrum von Triisopropylphosphantellurid-silber(I)iodid **37** nach 10 Minuten.

Im Gegensatz zu den Komplexen aus Silber(I)dimesylamid oder Silber(I)hexafluoroantimonat ist dieses Signal im Vergleich zu Ligand **30** um 1 ppm zu

hohem Feld und nicht zu tiefem Feld verschoben. Das Signal hat ein Satellitenpaar mit einer Kopplungskonstante $^1J_{(P-125-Te)}$ von 1479 Hz. Diese ist wesentlich kleiner als die Kopplungskonstante im freien Liganden **30** ($^1J_{(P-125-Te)} = 1674$ Hz).

Verbindung	^{31}P -NMR (ppm)	$^1J_{(P-Te)}$ (Hz)
<i>i</i> Pr ₃ PTeAgI (37) <i>CD</i> ₃ CN	43.2	1479
<i>i</i> Pr ₃ PTeAgI (37) <i>CD</i> ₂ Cl ₂	41.5	1485
(<i>i</i> Pr ₃ PTe) ₂ AgI (38) <i>CD</i> ₃ CN	43.9	1553
(<i>i</i> Pr ₃ PTe) ₂ AgI ^[77] (38) <i>CD</i> ₃ CN	44.0	1542
<i>i</i> Pr ₃ PTe (30) <i>CD</i> ₃ CN	44.4	1672

Tabelle 3.5.3 ^{31}P -NMR-Verschiebungen der Triisopropylphosphantellurid-silber(I)iodid-Komplexe.

Eine Umsetzung von 2 Äquivalenten Triisopropylphosphantellurid mit einem Äquivalent Silber(I)iodid führt zu dem entsprechenden 2:1-Komplex **38**. Die ^{31}P -NMR-Daten sind vergleichbar mit den Daten von C. Druckenbrodt. Durch Koordinierung eines zweiten Phosphantellurid-Liganden an das Silberatom verschiebt sich das Signal um 0.7 ppm zu tiefem Feld, während sich die Kopplungskonstante um ca. 70 Hz vergrößert.

Der Mittelwert der Kopplungskonstante des 1:1-Komplexes **33** und des freien Liganden **26** beträgt 1576 Hz und liegt damit leicht über der gefundenen Kopplungskonstante im 2:1-Komplex **34** (1553 Hz).

Durch die Aufnahme eines ^{31}P -NMR-Spektrums bei RT in Abhängigkeit von der Zeit ist die Stabilität von Triisopropylphosphantelluridsilber(I)iodid **37** gut zu verfolgen. Nach zwei Stunden lässt sich im ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung eine Änderung der chemischen Verschiebung beobachten. Das Signal verschiebt sich um 0.8 ppm (44.0 ppm) zu tiefem Feld in Richtung der chemischen Verschiebung von 2:1 Komplexen (z. V. mit (**38**) 43.9 ppm). Die Kopplungskonstante $^1J_{(P,Te)}$ ist um 50 Hz (1528 Hz; z. V. (**37**) 1479 Hz) größer geworden und nähert sich damit ebenfalls den Kopplungskonstanten der 2:1 Komplexe (z. V. (**38**) 1553 Hz).

Die 1:1-Reaktionen mit Silber(I)chlorid und Silber(I)-bromid zeigen im ^{31}P -NMR-Spektrum Signale bei 44.0 ppm (**39**) und 43.8 ppm (**41**), mit $^1J_{(P,Te)}$ von 1415 Hz bzw. 1399 Hz. Die Umsetzung von zwei Äquivalenten Phosphantellurid-Liganden mit Silber(I)halogeniden führte mit Silber(I)chlorid und Silber(I)iodid zu den 2:1-Komplexen

(**42** und **38**)^[77]. Anders war die Situation bei der unter gleichen Bedingungen durchgeführten 2:1-Umsetzung mit Silber(I)bromid. Hier konnte kein 2:1-Komplex isoliert werden. Der Mittelwert für **40** ist mit 1536 Hz weit entfernt von den experimentellen Ergebnissen (1446 Hz).

Verbindung	³¹ P-NMR (ppm)	¹ J _(P-Te) (Hz)
<i>i</i> Pr ₃ PTeAgI (37)	43.2	1479
<i>i</i> Pr ₃ PTeAgBr ^[77] (39)	43.8	1399
<i>i</i> Pr ₃ PTeAgCl ^[77] (41)	44.0	1415
(<i>i</i> Pr ₃ PTe) ₂ AgI (38)	43.9	1553
(<i>i</i> Pr ₃ PTe) ₂ AgBr (40)	43.0	1446
(<i>i</i> Pr ₃ PTe) ₂ AgCl ^[77] (42)	43.8	1465
<i>i</i> Pr ₃ PTe (30)	44.4	1672

Tabelle 3.5.4 ³¹P-NMR-Verschiebungen der Triisopropylphosphantellurid-silber(I)halogenid-Komplexe.

Ein Vergleich der Resonanzsignale der Phosphoratome von Komplex **40** mit dem 1:1-Komplex **39** zeigt Veränderungen an. Neben dem Hauptsignal von Komplex **40** ist im Spektrum ein zweites Signal mit einer relativ großen Intensität bei 33.6 ppm zu sehen. Dieser Peak spricht für den durch Tellurextrusion gebildeten Triisopropylphosphan-silber(I)bromid-Komplex. Die relativ hohe Intensität des zweiten Signals zeigt, dass die Stabilität des Triisopropylphosphantellurid-silber(I)bromid-Komplexes geringer ist als die Stabilität von Komplexen mit Silber(I)chlorid und Silber(I)iodid.

Das Massenspektrum des 1:1-Komplexes mit Silber(I)iodid (**37**) weist durch einen Peak bei $m/z = 920$ die Bildung eines Aggregats zwischen Silber und Iod nach. Dem Signal kann ein mehrkerniges Kation des Typs $[L_2Ag_2I]^+$ ($m/z = 920$ [$(iPr_3PTe)_2Ag_2I$]⁺) zugeordnet werden. Die elementaranalytische Untersuchung lieferte folgende Werte für den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt: C 23.22 %, H 4.53 %.

In *Tabelle 3.5.5* sind die C/H-Massenanteile für verschiedene stöchiometrische Verhältnisse zwischen Phosphantellurid **30** und Silber(I)iodid aufgelistet. Der Anteil an Silber(I)iodid steigt dabei von links nach rechts. Die bei der Elementaranalyse für Kohlenstoff und Wasserstoff gefundenen Werte entsprechen in etwa den berechneten

Werten von Komplexen der Zusammensetzung 1:0.75 (Ligand:AgI). Diesem Verhältnis kann die Formel $C_{36}H_{84}I_3Ag_3P_4Te_4$ oder $(iPr_3PTe)_4(AgI)_3$ zugeordnet werden.

Verhältnis	1: 0.5	1:0.75	1:1	1:2
H [%]	6.62	4.56	4.05	3.56
C [%]	26.28	23.30	20.68	14.16

Tabelle 3.5.5 C/H-Massenanteile von Triisopropylphosphantellurid-silber(I)iodiden mit unterschiedlichen Ligand:AgI-Verhältnissen.

Röntgenstrukturanalyse von Triisopropylphosphantellurid-silber(I)iodid **37**

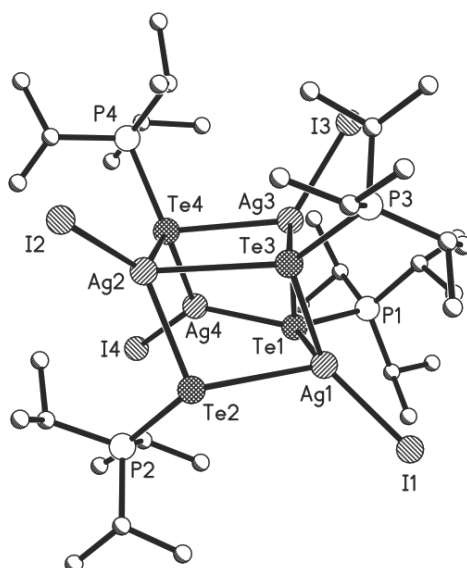


Abbildung 3.5.11 Struktur von **37** im Kristall. (Die Atomen werden als Kreise mit willkürlichem Radius dargestellt. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet).

Per Evaporationsmethode aus Acetonitril konnten von Triisopropylphosphantellurid-silber(I)iodid (**37**) orange Kristalle isoliert werden, die in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ mit zwei tetrameren Einheiten in der Elementarzelle vorliegen. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem tetrameren Triisopropylphosphantellurid-silber(I)iodid-Molekül.

Das Tetramer hat eine verzerrt geöffnete kubische Struktur (s. *Abbildung 3.5.11*).

Im Unterschied zu den bekannten Silber(I)halogenid-Komplexen, in denen die kubische Struktur durch einen Ag_4X_4 -Kern beschrieben wird (z. B. Ag_4Cl_4 im $[iPr_3PSAgCl]_4$

Komplex), liegt in Verbindung **37** überraschenderweise ein Ag_4Te_4 -Kern vor. Alle vier Iodatome sind terminal an das Silberatom gebunden, während die Phosphantellurid-Liganden an die Silberatome überbrückend gebunden sind.

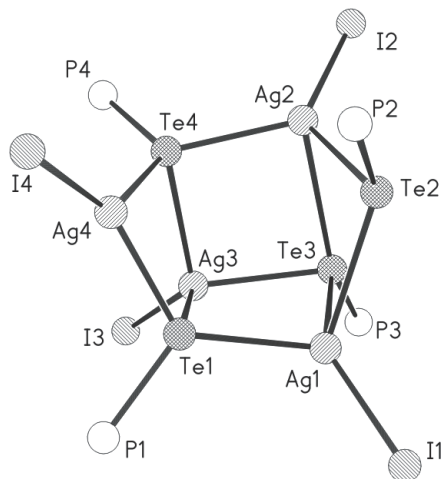


Abbildung 3.5.12 Struktur von Triisopropylphosphantellurid-silber(I)iodid **37** im Kristall.
(Die Kohlenstoffatome und die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet).

Wie bereits erwähnt, liegt eine geöffnete kubische Struktur vor, in der es zwischen den Ag4- und Te2-Atomen keine Wechselwirkungen gibt. Der Abstand beträgt 493.7 pm (s. *Abbildung 3.5.12*). Die Atome Ag4 und I4 sind nur teilbesetzt und weisen hohe Auslenkungsparameter auf. Die restlichen Atome weisen leicht unterschiedliche Lagen auf, je nachdem ob Ag4 und I4 besetzt sind oder nicht. Es liegt wahrscheinlich eine Mischung aus der 4:4- und 3:4-Verbindung vor.

Die Atome wurden nur mit einem Anteil von nur 27% gefunden, was die größeren Kohlenstoff- und Wasserstoffwerte der Elementaranalyse erklären kann. Die Ag1-, Ag2- und Ag3-Atome sind tetraedisch verzerrt von drei Telluratomen und einem Iodatom umgeben. Das Ag4-Atom besitzt dagegen eine leicht trigonal-planar verzerrte Struktur.

Die Silber-Iod-Bindungen liegen zwischen 266.5 und 275.1 pm. Die kürzeste Ag-I-Bindung zeigt das trigonal-planar verzerrte Ag4-Atom. Die Bindungslängen sind vergleichbar mit anderen terminalen Ag-I-Bindungen. Überbrückend gebundene Iodatome in Komplexen mit Ag_4I_4 -Würfeln haben jedoch viel längere Silber-Iod Bindungen (z. V. [77] $[(i\text{Pr}_3\text{P})_3(\text{AgI})_4]$: 283.1-310.7 pm; [116] $[(\text{Ph}_3\text{P})(\text{AgI})_4]$: 283.6 pm; [117] $[(\text{Et}_3\text{P})(\text{AgI})_4]$: 291.8 pm).

Bindungslänge [pm]			
Ag1 – Te1	283.3	Ag3 – Te4	292.6
Ag1 – Te2	314.9	Ag4 – Te1	263.1
Ag1 – Te3	285.5	Ag4 – Te4	274.0
Ag2 – Te2	280.7	Ag1 – I1	269.5
Ag2 – Te3	324.0	Ag2 – I2	270.9
Ag2 – Te4	277.5	Ag3 – I3	275.1
Ag3 – Te1	291.8	Ag4 – I4	266.5
Ag3 – Te3	286.8		

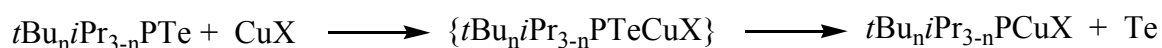
Tabelle 3.5.6 Ausgewählte Bindungslängen von Triisopropylphosphantellurid-silber(I)iodid (**37**).

Die Silber-Tellur-Bindungen liegen mit Werten von 263.1 pm bis 324.0 pm in einem sehr weiten Bereich. Die kürzesten Abstände zeigen die Ag1-Te1- und Ag4-Te4-Bindungen. Diese Beobachtung ist auf die trigonal-planar verzerrte Geometrie des Silberatoms zurückzuführen. Die übrigen Silber-Tellur-Bindungen haben im Vergleich zu den Ag-Te-Bindungen in Komplexen mit überbrückenden Phosphantellurid-Liganden ähnliche oder nur geringfügig größere Abstände (z.B. $[(i\text{Pr}_3\text{PTe})\text{AgNMs}_2]$: 280.2-281.2 pm; $[(i\text{Pr}_3\text{PTe})_2\text{AgNMs}_2]$: 276.4-279.5 pm; $[(i\text{Pr}_3\text{PTe})_2\text{AgSbF}_6]$: 278.6-293.6 pm). Eine Ausnahme findet sich in den überdurchschnittlich langen Bindungen Ag1-Te2 (314.9 pm) und Ag2-Te3 (324.0 pm). Der besonders große Ag4-Te2-Abstand (493.7 pm) schließt Wechselwirkungen zwischen diesen beiden Atomen vollständig aus. Die Te-P-Bindungen (240.3-242.4 pm) unterscheiden sich nicht von den Werten der entsprechenden Te-P-Bindungen von Triisopropylphosphantellurid-silber(I)-Komplex mit überbrückenden Liganden **30**. Das Packungsbild zeigt Iod-Wasserstoff-Kontakte von I1, I2 und I4. Jedes dieser Iodatome hat zwei Kontakte mit den Wasserstoffatomen der Methyl- oder Methinwasserstoffe der Isopropylgruppen. Die sterische Abschirmung des I3-Atoms durch die drei Triisopropylphosphangruppen von Te1-, Te2- und Te4-Atomen verhindert Iod-Wasserstoffkontakte von I3.

3.6 Umsetzung von Trialkylphosphantelluriden mit Kupfer(I)-halogeniden

Wie schon am Anfang dieses Kapitels erwähnt, wird die Stabilität von Phosphantellurid-kupfer(I)halogenid-Komplexen durch die Tellurextrusion beeinflusst. Die Geschwindigkeit der Tellurextrusion ist bei Kupfer(I)halogenid-Komplexen im Vergleich zu den Gold(I)-Komplexen kleiner. Damit kann die Bildung des Kupferkomplexes durch ^{31}P -NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden.

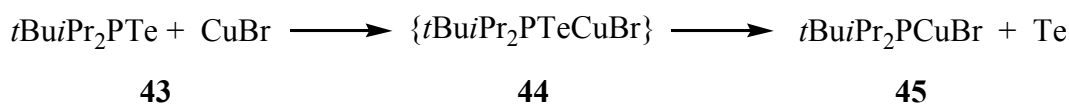
Nach kurzer Zeit erfolgt jedoch durch Tellurextrusion die Bildung des entsprechenden Phosphankupfer(I)chlorid-Komplexes.



Schema 3.6.1 Tellurextrusion von Trialkylphosphantellurid-kupfer(I)halogenid-Komplexen.

In der Reihe der $t\text{Bu}_n i\text{Pr}_{3-n} \text{PTe}$ -Liganden wurde von C. Druckenbrodt beobachtet, dass die Stabilität der Komplexe mit steigender Sperrigkeit (steigender α -Verzweigung der Alkylgruppen) an der Phosphangruppe stärker abnimmt. Eine ähnliche Beobachtung bei komplexierten Trialkylphosphantelluriden haben N. Kuhn et al. bei der Untersuchung der Zersetzung von $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{TePR}_3)]^+$ zu $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{PR}_3)]^+$ gemacht. Die Neigung zur Tellurextrusion nimmt dabei von $\text{R} = i\text{Pr}$ zu $t\text{Bu}$ wesentlich zu ^[9].

Ein ausgewähltes Beispiel für einen $t\text{Bu}_n i\text{Pr}_{3-n} \text{PTe}$ Liganden ist die Umsetzung von *tert*-Butyldiisopropylphosphantellurid mit Kupfer(I)bromid.



Bei der Umsetzung von **44** fiel, wie im Fall des $i\text{Pr}_3 \text{PTe}$ Liganden mit Kupfer(I)chlorid ^[77] und Silber(I)-Salzen, sofort ein schwarzer Feststoff aus. Im ^{31}P -NMR-Spektrum kann neben dem gewünschten Produkt **44** bei 53.0 ppm und einer Kopplungskonstante $J_{(\text{P-Te})} = 1575.6 \text{ Hz}$ zusätzlich ein sehr breites Signal bei 38.5 ppm beobachtet werden. Dieses breite Signal kann dem Folgeprodukt *tert*-Butyldiisopropylphosphan-kupfer(I)bromid **45** aus der Tellurextrusion zugeordnet werden. Das Signal des Phosphantellurid-kupfer(I)bromid-

Komplexes (**44**) wird durch die Koordinierung leicht zu hohem Feld verschoben (z. V. $t\text{Bu}i\text{Pr}_2\text{P}^+\text{Te}^-$ (**43**) 56.17 ppm, $J_{(\text{P-Te})} = 1660.2$ Hz). Die Veränderungen der Kopplungskonstanten sind im Vergleich zu den Änderungen durch die Koordination an die Silberatome verhältnismäßig klein.

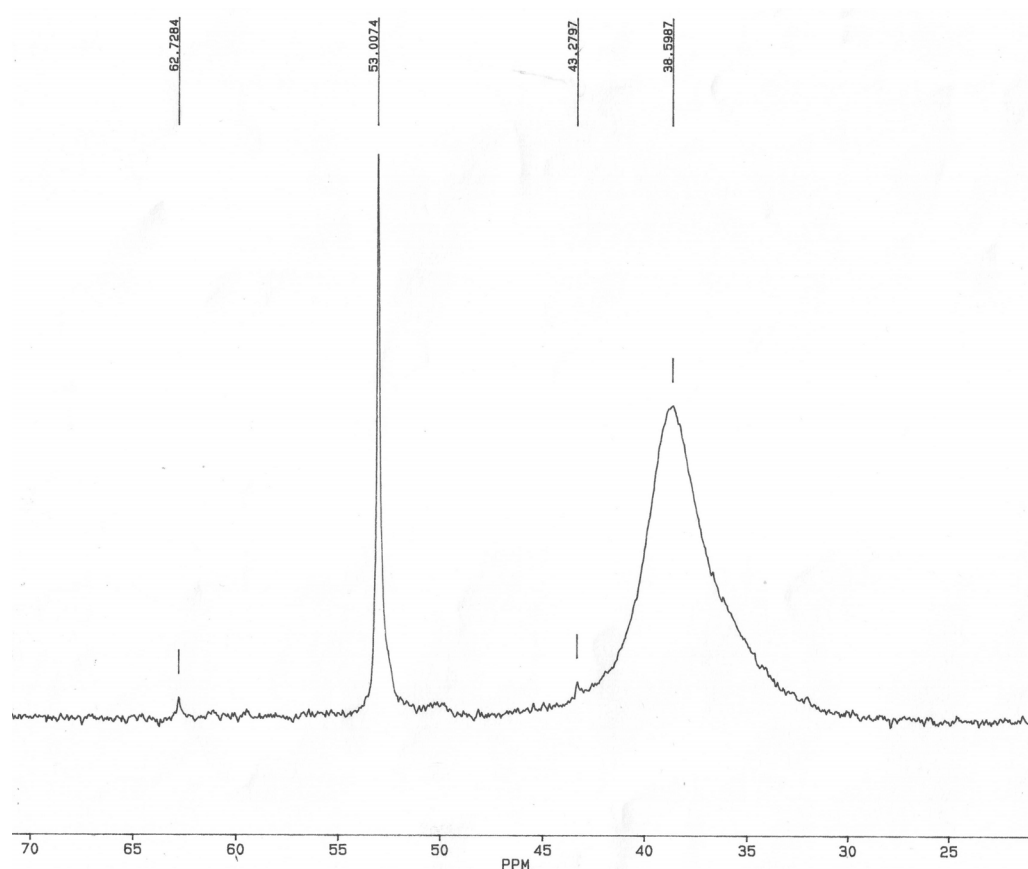


Abbildung 3.6.1 ^{31}P -NMR-Spektrum der 1:1-Umsetzung von **43** mit Kupfer(I)bromid.

Verbindung	δ ^{31}P -NMR [ppm]	$J(\text{P,Te})$ [Hz]
$t\text{Bu}i\text{Pr}_2\text{P}^+\text{Te}^-\text{CuBr}$	53.00	1575.6
$t\text{Bu}i\text{Pr}_2\text{PCuBr}$	38.5 (breit)	-
$i\text{Pr}_3\text{P}^+\text{Te}^-\text{CuCl}^{[77]}$	42.35	1574.2
$i\text{Pr}_3\text{PCuCl}^{[77]}$	28.5 (breit)	-
$t\text{Bu}i\text{Pr}_2\text{P}^+\text{Te}^-$	56.17	1660.2
$i\text{Pr}_3\text{P}^+\text{Te}^-^{[77]}$	44.40	1674.2

Tabelle 3.6.1 ^{31}P -NMR-Verschiebungen von Phosphantelluridliganden, Phosphan- und Phosphantellurid-Komplexen mit CuX .

Eine Isolierung der Verbindung **44** gelang jedoch nicht, da es sich bei der gesuchten Substanz nur um ein Zwischenprodukt mit geringer Lebensdauer handelt. Es wurden farblose Kristalle aus dieser Reaktionslösung erhalten, die als *tert*-Butyldiisopropylphosphan-kupfer(I)bromid-Komplex nachgewiesen werden konnten.

Röntgenstrukturanalyse von *tert*-Butyldiisopropylphosphan-kupfer(I)bromid **45**

Verbindung **45** kristallisiert in der Raumgruppe $Pa-3$ des kubischen Kristallsystems mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem $(t\text{Bu}i\text{Pr}_2)(t\text{Bu})\text{P}_2\text{Cu}_2\text{Br}_2$ Molekül (s. *Abbildung 3.6.2*) und einem drittel (CDCl_3) des CDCl_3 -Lösungsmittelmolekül, die über die Symmetrieoperatoren $[-x+1/2, -y+1, z+1/2]$ und $[-x+1, y-1/2, -z+1/2]$ zur Bildung des Tetrameren führt. Das Lösungsmittelmolekül ist schwer ungeordnet.

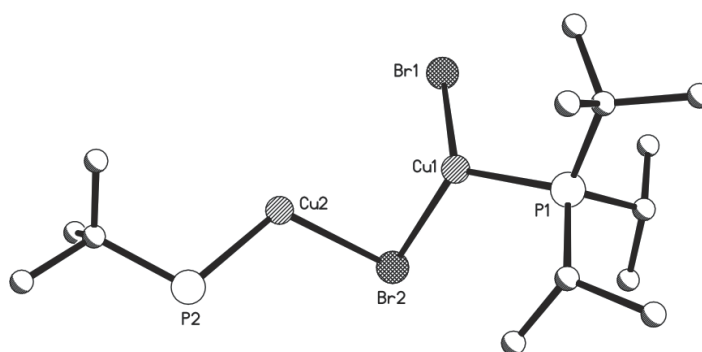


Abbildung 3.6.2 Asymmetrische Einheit in der Struktur von **45** im Kristall. (Die Atomen werden als Kreise mit willkürlichem Radius dargestellt. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet).

Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, dass **45** in der Festkörperstruktur als Tetramer mit verzerrten Cu_4Br_4 -Würfeln vorliegt. Die $t\text{Bu}i\text{Pr}_2\text{P}$ -Liganden sind terminal an das Kupferatom koordiniert. Die *tert*-Butylgruppe am Phosphoratom P2 ist ungeordnet und kann nicht von den Isopropylgruppen unterschieden werden (s. *Abbildung 3.6.3*).

Komplex **45** ist ein Beispiel von vielen in der Literatur publizierten Trialkylphosphan-kupfer(I)halogenid-Komplexen. Die entsprechenden Komplexe mit Triphenylphosphanliganden kristallisieren mit Kupfer(I)halogeniden als Würfel $[\text{Ph}_3\text{PCuCl}]_4$ ^[129], $[\text{Ph}_3\text{PCuBr}]_4$, oder $[\text{Ph}_3\text{PCuI}]_4$ ^[130], während im Fall der Komplexe mit Kupfer(I)bromid und Kupfer(I)iodid auch eine Treppengeometrie gefunden wurde ^[131, 132].

Auch andere Geometrien sind im Fall der Kupfer(I)halogenid-Komplexe zu beobachten. Ein Beispiel ist die aus verknüpften Würfeln bestehende Polymerstruktur von $[(\text{NEt}_3)_3\text{Cu}_4\text{I}_4]_\infty$ ^[133], oder $[(\text{PMe}_3)_3\text{Cu}_4\text{Cl}_4]_\infty$ ^[134].

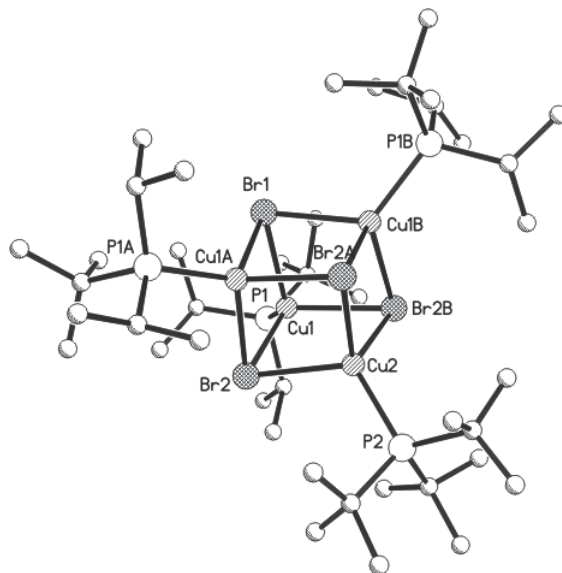


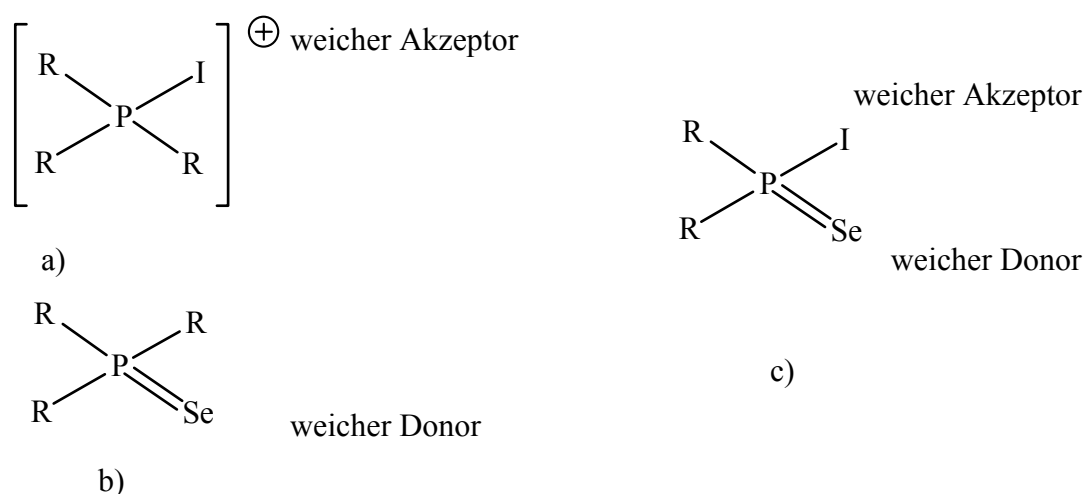
Abbildung 3.6.3 Tetrameren von **45** im Kristall. (Die Atomen werden als Kreise mit willkürlichem Radius dargestellt. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet).

Die Kupferatome im **45** befinden sich durch Koordinierung an drei Bromatome und ein Phosphoratom in einer verzerrt tetraedrischen Umgebung. In der Cu_4Br_4 -Einheit liegen die Bindungslängen zwischen 253.5 pm und 257.1 pm und sind damit 10-15 pm größer als die Bindungen im Dimer $i\text{Pr}_3\text{PSCuBr}$ (240.4 pm und 244.3 pm), in dem die Kupferatome trigonal koordiniert sind. Diese Bindungen sind aber deutlich kürzer als die Kupfer-Brom-Bindungen im $[t\text{Bu}_3\text{PCuBr}]_4$ (z. V. 257.1-260.4 pm).

Die überbrückenden Bromatome weisen etwas größere Kupfer-Brom-Bindungslängen auf als die in der Literatur beschriebenen terminalen Bromatome. Die große Verzerrung des Cu_4Br_4 -Kerns im Komplex **45** im Vergleich zum Komplex $[t\text{Bu}_3\text{PCuBr}]_4$ ist auch an den Werten des Cu-Br-Cu-Winkels gut zu beobachten. Der kleine Winkel Cu-Br-Cu hat in **45** einen Wert von 78.47° und ist damit viel kleiner als der Winkel 83.95° im $[t\text{Bu}_3\text{PCuBr}]_4$ -Komplex. Die Phosphor-Kupfer-Bindungen haben Werte zwischen 218.9 und 221.3 pm, die im Vergleich zu den Bindungen in $[t\text{Bu}_3\text{PCuBr}]_4$ (222.8 pm) kürzer und über einen größeren Bereich verteilt sind.

3.7 Untersuchungen über die Reaktivität von Diisopropyliodophosphanselenid als Ligand

Über das Komplexierungsverhalten von Verbindungen des Typs R_3PI^+ und R_3PSe ist aus unserem Arbeitskreis viel berichtet worden. In R_3PI^+ besitzt das am Phosphoniumzentrum $\sigma^{4\lambda^5}$ gebundene Iodatome weichen elektrophilen Charakter ^[118] (s. *Scheme 3.7.1 (a)*), während die Phosphanselenide R_3PSe Donorfähigkeiten am nukleophilen Selenatom zeigen ^[119] (s. *Scheme 3.7.1 (b)*). Sind an dem Phosphoratom beide funktionellen Gruppen gleichzeitig gebunden, entsteht eine neue Art von Verbindungen des Typs R_2PSe (s. *Scheme 3.7.1 (c)*). Das Vorliegen von weichen Donor- und weichen Akzeptorgruppen in einem Molekül kann zur Bildung von supramolekularen Strukturen führen.



Scheme 3.7.1 Donor-Akzeptor-Gruppen im Dialkyliodophosphanseleniden.

Ein erstes Beispiel für Dialkyliodophosphanselenid-Verbindungen R_2PSe stellt das 1999 von J. Jeske und W.-W. du Mont publizierte Di-*tert*-buthyliodophosphanselenid tBu_2PSe ^[53] dar. Es erschien reizvoll, die Struktur einer weiteren, weniger sperrigen Verbindung wie iPr_2PSe , zu untersuchen. Die Synthese von iPr_2PSe (**48**) aus iPr_2PCl erfolgt in zwei Stufen. In Schritt **I** wird bei RT in Toluol das am Phosphor gebundene Chloratom durch Iod substituiert, und es bildet sich das erhoffte Diisopropyliodophosphan (**39**) als Zwischenprodukt. Nach Isolierung von **47** findet in der zweiten Reaktionsstufe **II** die Umsetzung mit elementarem Selen in Toluol statt. Das Diisopropyliodophosphanselenid (**48**) kann als gelber luftempfindlicher Feststoff isoliert werden. Die Ausbeute im zweiten

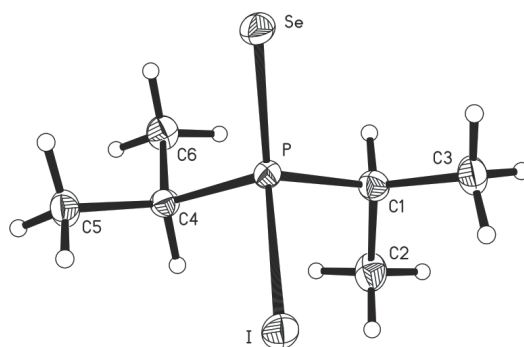


Abbildung 3.7.1 Struktur von Diisopropyliodophosphanselenid (**48**) im Kristall.
(Schwingungsellipsoide geben 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit wieder).

Die Phosphor-Selen Bindung hat mit 210.3 pm eine vergleichbare Bindungslänge mit der Phosphor-Selen-Bindung (I) von $t\text{Bu}_2\text{PSe}$ (210.4 pm). Im zweiten unabhängigen Molekül von $t\text{Bu}_2\text{PSe}$ ist die Phosphor-Selen Bindung (II) aufgrund von Se-Se-Wechselwirkungen etwas länger (212.1 pm).

Die $i\text{Pr}_2\text{PSe}$ Moleküle von Verbindung **48** zeigen im festen Zustand eine polymere Struktur. Es sind jedoch keine Se-Se Wechselwirkungen nachzuweisen. Die Ketten sind über sekundäre Se-I-Kontakte (361.2 pm) und zusätzliche $\text{Se}\cdots\text{CH}$ -Wechselwirkungen zwischen den Selenatomen und den Methinwasserstoffatomen der Isopropylgruppen verbunden.

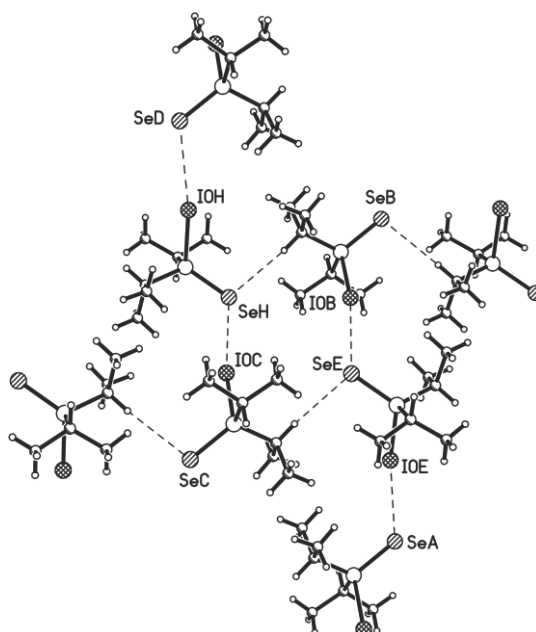


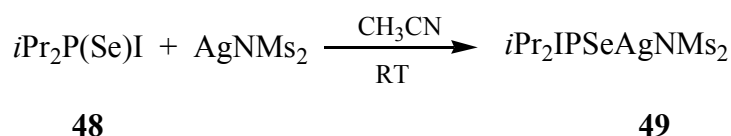
Abbildung 3.7.2 Ausschnitt aus der Packung von Diisopropyliodophosphanselenid **48**.

Die Se-I-Wechselwirkungen sind um 27 pm kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien der Atome. Dagegen sprechen die Werte von 297.5 pm und 165.8° für Se...CH-Wechselwirkungen zwischen den Ketten. Während die Ketten in *t*Bu₂PSe eine spiralförmige Struktur zeigen, sind in *i*Pr₂PSe die Ketten linear angeordnet.

Die P-I-Bindung ist mit einer Länge von 246.2 pm ein wenig kürzer als die P-I-Bindung in der Verbindung mit *tert*-Butyl-Resten am Phosphor. Das Phosphoratom ist verzerrt tetraedisch von je einem Selen- und Iod- sowie zwei Kohlenstoffatomen mit Winkeln von C1-P-C4 107.17°, Se-P-I 113.72°, Se-P-C1 113.5°; Se-P-C4 114.76° umgeben.

3.7.1 Umsetzung von Diisopropyliodophosphanselenid mit Silber(I)-dimesylamid

Die eventuelle Eignung von Verbindung **48** als Ausgangsmaterial für die Bildung neuer supramolekularer Strukturen macht sie interessant für weitere Umsetzungen mit Silber(I)dimesylamid. Die Reaktion wurde in Acetonitril bei RT durchgeführt. Nach kurzer Zeit fiel ein intensiv gelber Niederschlag aus, der aber nicht als Silberiodid nachgewiesen werden konnte. Der Schmelzpunkt des Niederschlages ist mit 110 °C viel niedriger als der von AgI (552 °C).



Die schlechte Löslichkeit des ausgefallenen Niederschlages in polaren oder unpolaren Lösungsmitteln macht weitere NMR-spektroskopische oder röntgenstrukturanalytische Untersuchungen schwierig.

Im Massenspektrum sind verschiedene Signale zu sehen. Das Signal bei $m/z = 515$ hat eine Intensität von 100% und ist dem Kation $[(i\text{Pr}_2\text{IPSe})\text{Ag}(\text{NBA})(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ zuzuordnen. Daneben treten kleinere Peaks von $[(i\text{Pr}_2\text{IPSe})_2\text{AgNMs}_2]^+$ und $[(i\text{Pr}_2\text{IPSe})(i\text{Pr}_2\text{PI})\text{AgNMs}_2]^+$ bei $m/z = 924$ und bei $m/z = 847$ auf.

Das Signal bei 924 stammt wahrscheinlich von dem zur Dimerisierung neigenden 1:1-Komplex. Ein ähnliches Verhalten ist auch bei den 1:1-Komplexen von Triisopropylphosphanselenid und Silber(I)dimesylamid zu beobachten.

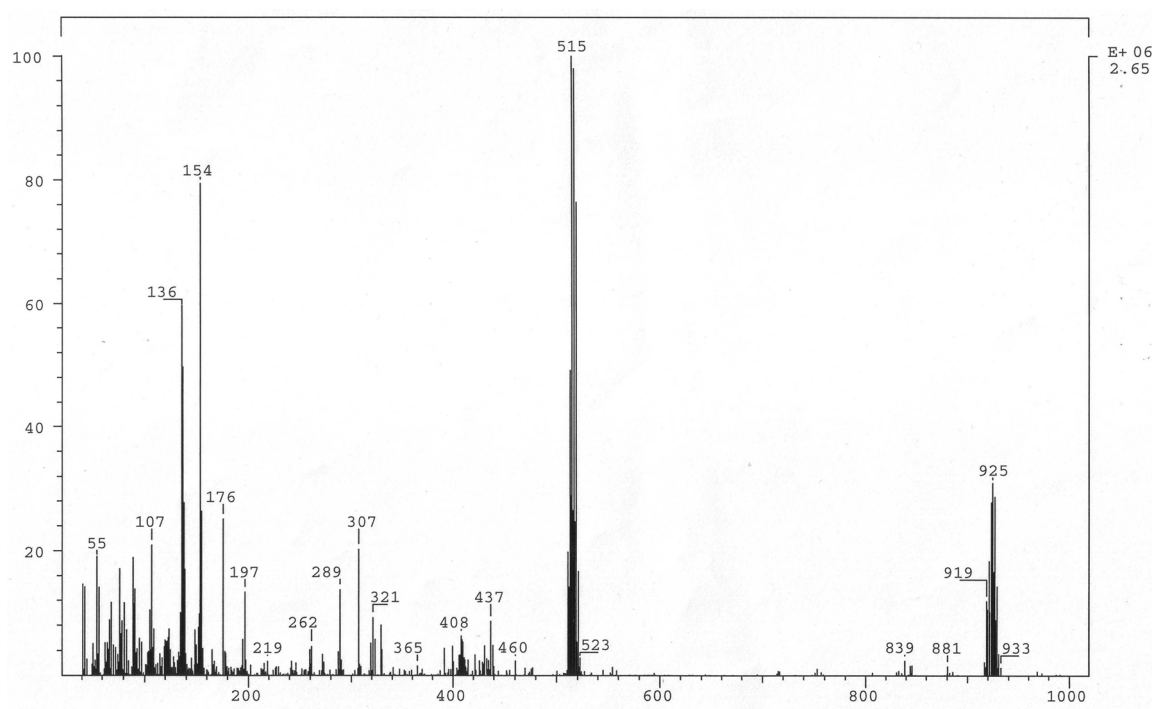


Abbildung 3.7.3 Positives-FAB-Massenspektrum des 1:1-Komplexes von Diisopropylidophosphanselenid (**48**) mit AgNMs₂.

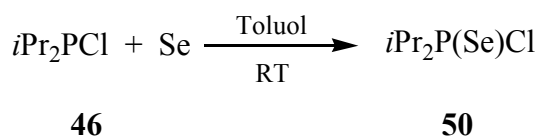
Die gefundenen Kohlenstoff- und Wasserstoffwerte der Elementaranalyse von Diisopropylidophosphanselenid-silber(I)dimesylamid (**49**) sind etwas zu niedrig (s. *Tabelle 3.7.2*). Die Umsetzung von zwei Äquivalenten Diisopropylidophosphanselenid mit einem Äquivalent Silber(I)dimesylamid führt sofort zur Bildung eines rosa gefärbten Feststoffes. Im Massenspektrum konnten im Vergleich zum 1:1-Komplex keine anderen Werte gefunden werden. Auch das Ergebnis der Elementaranalyse bleibt in Vergleich zur 1:1-Umsetzung unverändert. Der Schmelzpunkt ist mit 119°C um 9 °C höher, spricht aber nicht für die Bildung des 2:1-Komplexes.

EA	Gefundene Werte [%]		Berechnete Werte [%]	
	C	H	C	H
<i>i</i> Pr ₂ IPSeAgNMs ₂	12.02	2.28	15.93	3.34
<i>i</i> Pr ₂ IPSe(AgNMs ₂) ₂	11.98	2.24	13.60	2.97
<i>i</i> Pr ₂ IPSe	-	-	22.31	4.37

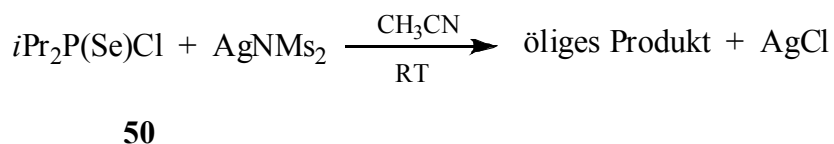
Tabelle 3.7.2 Elementaranalytische Zusammensetzung der Komplexe von Diisopropylidophosphanselenid (**48**) mit AgNMs₂.

3.7.2 Umsetzung von Diisopropylchlorophosphanselenid mit Silber(I)-dimesylamid und Silber(I)hexafluoroantimonat

Durch die Bildung des schwer löslichen Niederschlages bei der Umsetzung von Diisopropyl-iodophosphanselenid **48** mit Silber(I)dimesylamid stellte sich die Frage, in welcher Weise Diisopropylchlorophosphanselenid (**50**) mit Silber(I)dimesylamid reagiert. Die Darstellung von Verbindung **50** wurde bereits in der Literatur beschrieben ^[42]. Die Synthese gestaltete sich als sehr einfach, indem zu einer Lösung von Diisopropylphosphanchlorid in Toluol bei RT eine äquivalente Menge Selen zugegeben wurde.



Bei der anschließenden 1:1-Reaktion von **50** mit Silber(I)dimesylamid fiel sofort Silber(I)chlorid als weiß-grauer Niederschlag aus, der abfiltriert werden konnte. Nach der Trennung vom Niederschlag wurde das Produkt als farbloses Öl isoliert.



Die Reaktion wurde mit Hilfe der ³¹P-NMR-Spektroskopie verfolgt. Im ³¹P-NMR-Spektrum zeigt das Edukt ein Signal bei 126.8 ppm mit einer Kopplungskonstante ¹J_(P-Se) von 826 Hz.

Im ⁷⁷Se-NMR-Spektrum ist ein Dublett bei -229.6 ppm mit der gleichen Kopplungskonstante ¹J_(Se-P) = 826 Hz zu sehen. Nach der Umsetzung mit Silber(I)dimesylamid verschwindet das Signal bei 126.8 pm nach 24 Stunden, und ein neues Signal erscheint bei 129.5 ppm, das zu einem AA'E System gehört (s. *Abbildung 3.7.4*). Das Signal bei 129.5 ppm kann der Verbindung *i*Pr₂P(Se)-O-P(Se)*i*Pr₂ (**51**) zugeordnet werden. Die Größe der Kopplungskonstante beträgt ¹J_(P-Se) = 746.6 Hz. Dieser Wert spricht für ein nicht koordiniertes Selenatom mit einer Doppelbindung zum Phosphoratom. Die Kopplungskonstante ist im Vergleich zur Kopplungskonstante von

Verbindung **50** um 80 Hz kleiner. Die ähnliche Verbindung $\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{OP}(\text{Se})\text{Ph}_2$ wurde von P. Jones und D. Woollins veröffentlicht^[120, 121].

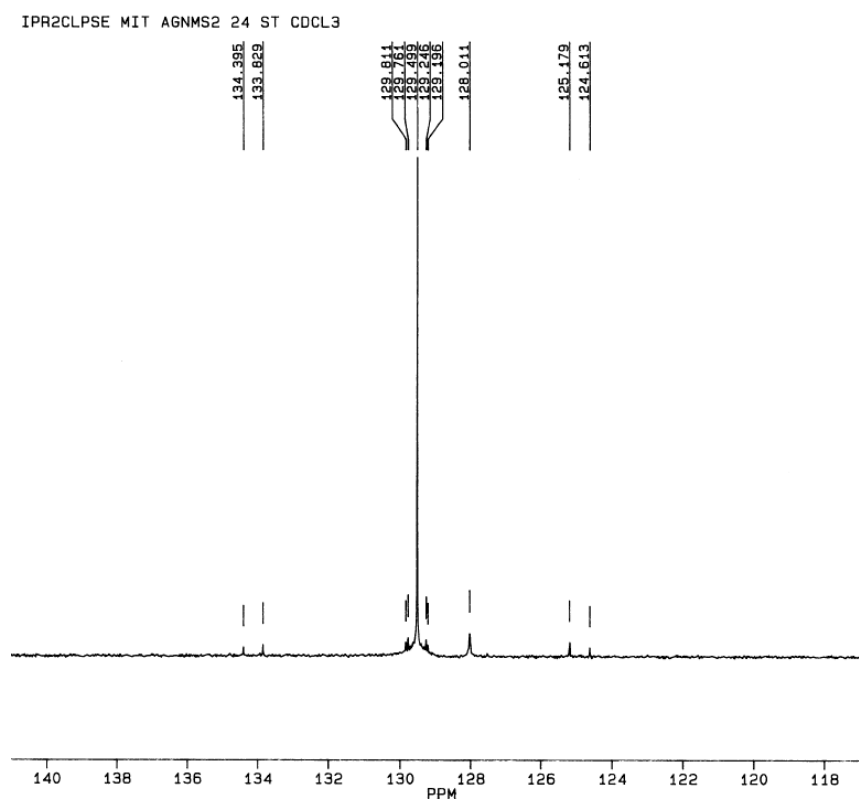


Abbildung 3.7.4 ^{31}P -NMR-Spektrum der Umsetzung von Diisopropylchlorphosphanselenid mit Silber(I)dimesylamid.

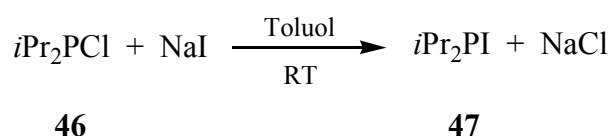
Bei der Reaktion mit Silber(I)dimesylamid findet sich im Massenspektrum Verbindung **51** wieder. Das Signal mit der höchsten Intensität liegt bei $m/z = 197$ und ist dem Fragment $[\text{iPr}_2\text{PHSe}, 100]$ zuzuordnen. Der Peak bei $m/z = 410$ ist der Verbindung $[\text{iPr}_2\text{P}(\text{Se})\text{OP}(\text{Se})\text{iPr}_2, 85]$ durch das Isotopenmuster eindeutig zuzuordnen (theoretisches Spektrum mit ISOPro 3.0 berechnet).

Die Kohlenstoff- und Wasserstoffwerte der Elementaranalyse sind höher als erwartet. Ein Grund dafür liegt in der unvollständigen Abtrennung von Dimesylamid (HNMS_2), dessen Signal immer noch im Massenspektrum beobachtet wurde. Es konnten keine Einkristalle von **51** erhalten werden. Eine weitere Koordinierung von Verbindung **51** an das Silber(I)-Salz wurde nicht beobachtet.

3.8 Umsetzung von Diisopropylodophosphan mit Silber(I)dimesylamid

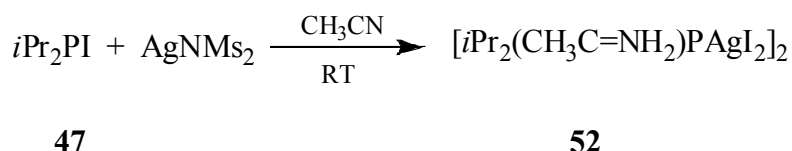
3.8.1 Umsetzung in Acetonitril

Die Umsetzungen von Diisopropylodophosphanselenid mit Silber(I)dimesylamid und von Triisopropylphosphanselenid mit Silber(I)iodid führten zu schwer löslichen Produkten, während Triisopropylphosphan mit Silber(I)iodid das gut lösliche Produkt $(iPr_3P)_3(AgI)_4$ bildet. Daher wurde die Reaktion von Diisopropylodophosphan **47** mit Silber(I)-Salzen durchgeführt.

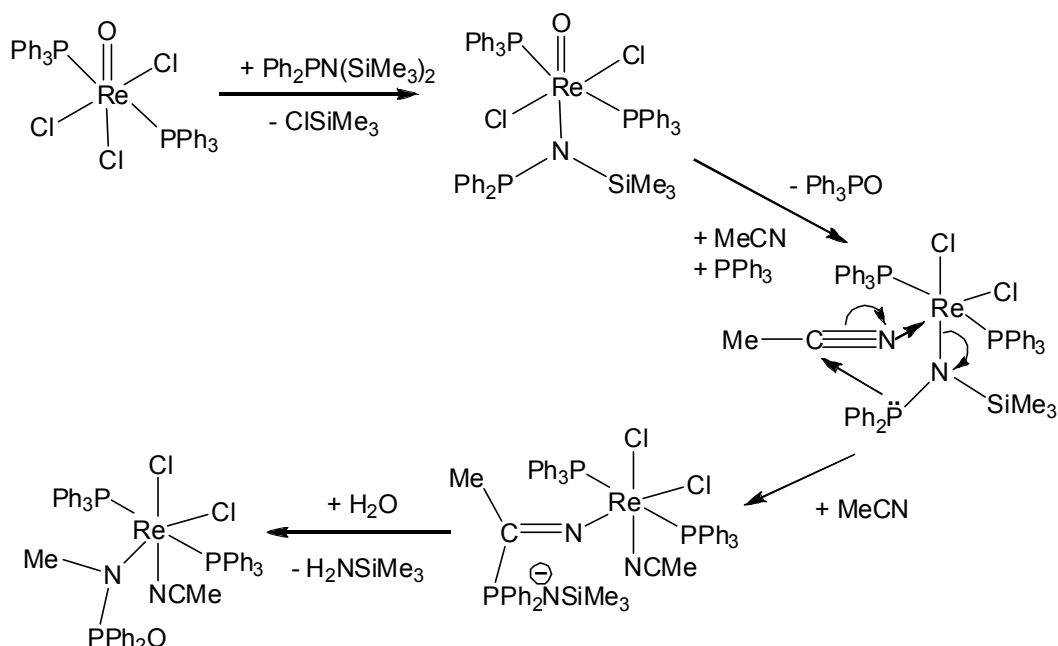


Die Verbindung **47** wurde aus Diisopropylchlorophosphan und NaI synthetisiert, wobei das Chloratom unter Freisetzung von NaCl durch ein Iodatom substituiert wurde. Die anschließende 1:1-Umsetzung von Verbindung **47** mit Silber(I)dimesylamid in Acetonitril führte sofort zur Fällung eines gelben schwerlöslichen Niederschlages. Nach zwei Tagen bildeten sich in der Mutterlauge gelb-orange farbene Kristalle.

Die Kristalle wurden isoliert und mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Es handelt sich um einen Silber(I)-Phosphan-Komplex, der als Dimer mit einem $[Ag_2I_4]^{2-}$ -Kern vorliegt. Das Kohlenstoffatom der Nitrilgruppe im Acetonitril-Molekül greift nukleophil das elektrophile Phosphoratom an. Dabei bildet sich ein $[CH_3C=NH_2]^+$ Fragment, das die negative Ladung von Iodid im Komplex ausgleicht. Die Formel von Komplex **53** lautet $[iPr_2(CH_3C=NH_2)P(AgI_2)_2]$.

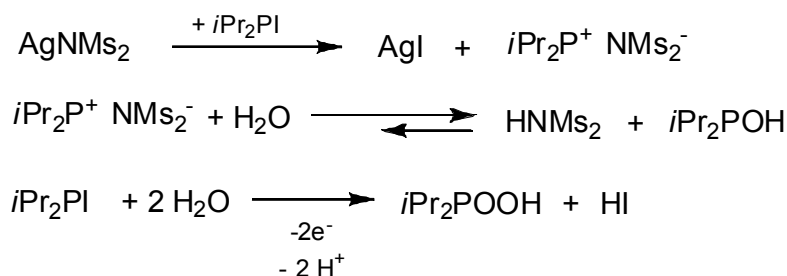


In dem von Cowley publizierten Komplex mit Rhenium ist das an das Metallzentrum koordinierte Acetonitril-Molekül im Gegensatz zu unseren Komplexen anfällig gegenüber einem nukleophilen Angriff. Durch einen intramolekularen nukleophilen Angriff des Phosphoratoms an das Kohlenstoffatom der Nitrilgruppe bildet sich das Fragment $[CH_3-C(R)=N]^{[122]}$.



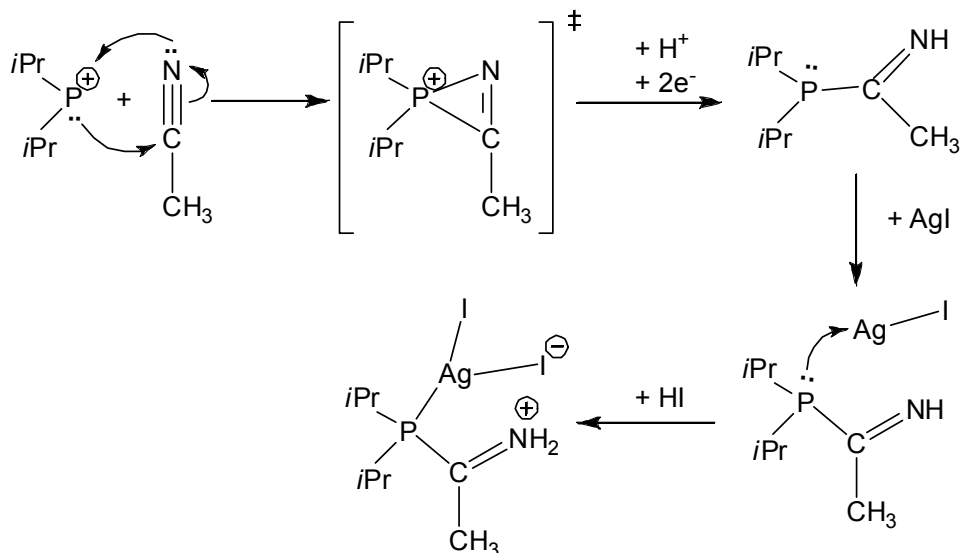
Schema 3.8.1 Nukleophiler Angriff des Acetonitril-Moleküls.

Die ungewöhnliche Bildung von Produkt **52** kann nach folgendem Mechanismus beschrieben werden. Als erstes bildet sich sofort ein gelber Niederschlag, der der Bildung von Silber(I)iodid zuzuordnen ist. Durch die Bildung von AgI entsteht neben dem Dimesylamid anion das kationische Fragment $i\text{Pr}_2\text{P}^+$, das aber eine höhere Reaktivität haben sollte. Durch eine schnelle Oxidation des Phosphoratoms von P(III) zu P(V) in der Verbindung $i\text{Pr}_2\text{PI}$ zu $i\text{Pr}_2\text{P(O)H}$ werden zwei Elektronen abgegeben. Dieser Schritt kann durch die Auswertung des ^{31}P -NMR-Spektrums bestätigt werden. Im diesem Spektrum kann das Signal von $i\text{Pr}_2\text{P(O)OH}$ bei 53.9 ppm beobachtet werden.



Der nächste Schritt ist der Angriff von einem Acetonitrilmolekül an das $i\text{Pr}_2\text{P}^+$ -Kation unter Bildung eines Dreirings. Das Phosphoratom im Cycloaddukt wird von den 2 Elektronen reduziert. Durch die Öffnung des Dreirings wird die P-C-Bindung gebildet, und es entsteht $i\text{Pr}_2\text{P}(\text{CH}_3\text{C}=\text{NH})$. Die geringen Donoreigenschaften des $i\text{Pr}_2\text{P}^+$ -Kations

spiegeln sich darin wider, dass mit Silber(I)iodid kein Komplex gebildet wird. Dagegen bildet das Phosphan $i\text{Pr}_2\text{P}(\text{CH}_3\text{C}=\text{NH})$ schnell einen 1:1-Komplex mit Silber(I)iodid. Auf diesem Weg lässt sich das schnelle Verschwinden des gelben Niederschlags erklären.



Schema 3.8.2 1+2-Cycloaddition von einem Acetonitrilmolekül an das Phosphoratom des $i\text{Pr}_2\text{P}^+$ -Kation.

Durch den Angriff von einem HI-Molekül bildet sich an der Iminogruppe das kationische NH_2^+ -Ion, während sich das Iodat an des Silberatom bindet, wodurch das anionische AgI_2^- -Anion entsteht. Das ^{31}P -NMR-Spektrum der Kristalle zeigt ein scharfes Signal bei 78.34 ppm. Dieser Wert liegt in dem charakteristischen Bereich von Trialkylphosphan-silber(I)-Komplexen (s. Tabelle 3.7.1). Das ^{31}P -NMR-Spektrum der Lösung zeigt ein Singnal bei 53.9 ppm, die der Bildung einer oxidierten Phosphor-Verbindung $i\text{Pr}_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ zugeordnet werden kann. Auch im Massenspektrum der gelben Kristalle sind die Signale von Verbindung **52** zu finden. Das Signal bei $m/z = 522$ ist dem $\{[i\text{Pr}_2(\text{CH}_3\text{C}=\text{NH}_2)\text{P}]_2\text{Ag}_2\text{I}_4\}^+$ -Fragment zuzuordnen, während das Fragment $[i\text{Pr}_2(\text{CH}_3\text{C}=\text{NH}_2)\text{PAg}]^+$ bei $m/z = 269$ gefunden wurde.

Röntgenstrukturanalyse von Bis[diisopropyl(1-methyl-ketoimid)phosphan-silber(I)-diiodid] **52**

Verbindung **52** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$ in einem monoklinen Kristallgitter. Die Elementarzelle enthält vier Formeleinheiten. Die asymmetrische Einheit ist die Hälfte

des Dimers Bis[diisopropyl(1-methyl-ketoimid)phosphansilber(I)-diiodid]. Dieses Dimer ist über den Symmetrieoperator $[-x+1, -y, -z+1]$ generiert (s. *Abbildung 3.8.1*).

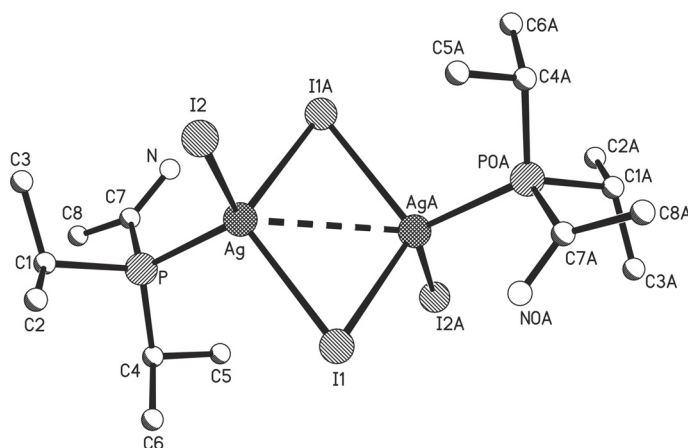


Abbildung 3.8.1 Struktur von Bis[diisopropyl(1-methyl-ketoimid)phosphan-silber(I)-diiodid] **52** im Kristall. (Die Atomen werden als Kreise mit willkürlichem Radius dargestellt. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet).

Das Dimer hat einen $\text{Ag}_2\text{I}_4^{2-}$ -Kern, der in der Literatur ^[123] häufig als freies Anion vorkommt ^[46, 124, 125]. Die Silber(I)-Atome in diesen freien Anionen sind trigonal planar mit unterschiedlichen Ag-Ag-Abständen koordiniert.

Der Silber-Silber-Abstand beträgt im Komplex Bis[1,1-bis(2-pyridyl)ethyl-methyl-ether]-kupfer(II)-bis(μ_2 -iodo)-diiodo-diargenta(I) ^[124] 302.1 pm, während im Komplex Di[crypt(222)-kalium]-bis(μ_2 -iodo)-diiodo-diargenta(I) der Abstand 355.7 pm beträgt ^[125]. Im Komplex Bis[bis(triisopropyl-phosphanoxid)hydrogen(I)]-bis(μ_2 -iodo)-diiodo-diargenta(I) ^[46] hat der Ag-Ag-Abstand einen Mittelwert von 330 pm.

In Verbindung **52** zeigen die Silberatome durch die Koordinierung eines Phosphanliganden eine tetraedrische Umgebung mit einem verkürztem Silber-Silber Abstand von 324.8 pm.

Die exocyclischen Silber-Iod-Bindungen sind mit einer Länge von 281.0 pm viel länger als die exocyclischen Silber-Iod-Bindungen in dem freien $\text{Ag}_2\text{I}_4^{2-}$ -Anion ([46]: 268.3 pm; [123]: 267.9 pm; [124]: 267.2 pm) und auch länger als die Silber-Iod-Bindungen im einkernigen dreifach koordinierten Silber $[\text{AgI}_3]^{2-}$ (z. V. [126]: 274.2-275.5 pm). Die endocyclischen Silber-Iod-Bindungen zeigen wie im Fall der exocyclischen Bindungen längere Abstände (z. V. **48**: 190.8 und 191.2 pm; [46]: 278.0 und 278.4 pm; [123]: 278.0 und 280.0 pm; [124]: 278.9 und 280.1 pm).

Bindungslänge [pm]		Bindungswinkel [°]	
Ag – I1	290.8	I1 – Ag – I2	102.9
Ag – I2	281.0	I1(′) – Ag – I2	103.8
Ag – P	246.9	P – Ag – I1	108.6
P – C1	185.8	P – Ag – I2	118.0
P – C4	185.1	P – Ag – I1(′)	111.0
P – C7	186.6	I1 – Ag – I1(′)	112.1
C7 – N	127.0		
Ag – Ag(′)	324.8		

Tabelle 3.8.2 Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Bis[diisopropyl(1-methylketoimid)phosphansilber(I)-diiodid] **52**.

Beide Phosphan-Liganden befinden sich in *trans*-Stellung zur Ag_2I_2 -Ebene. Der Silber-Phosphor-Abstand ist mit 246.9 pm etwas länger als die Abstände im $(i\text{Pr}_3\text{P})_3(\text{AgI})_4$ Komplex (z. V. [77]: 229.0-243.5 pm) und auch länger als in $[\text{Et}_3\text{P}(\text{AgI})_4]$ (z. V. [117]: 243.8 pm). Die Ag-P-Abstände in **53** sind etwa gleich lang wie die Ag-P-Abstände in $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{AgI})_4]$ ([116]: 245.5-246.2 pm), in dem die Ag- und I-Atome einen verzerrten Würfel (Ag_4I_4) bilden. Die P-C-Bindungen der Isopropylgruppen betragen 185.1 bzw 185.8 pm, während die P-C-Bindung der Iminogruppe eine Länge von 186.6 pm hat. Die Doppelbindung C=N hat einen Wert von 127.0 pm und liegt damit im typischen Bereich von C=N-Doppelbindungen, die in der Literatur publiziert sind.

Die P-Ag-I- und I-Ag-I-Winkel zeigen mit Werten von P-Ag-I1 111°, P-Ag-I2 118°, I1-Ag-I2 102.9° und I1′-Ag-I2 103.8° eine leichte Abweichung von der idealen tetraedrischen Geometrie. Das Phosphoratom besitzt die Oxidationszahl +3 und koordiniert am Silberatom über das freie Elektronenpaar. Das Phosphoratom ist wie das Silberatom tetraedrisch koordiniert.

Die Festkörperstruktur von Verbindung **52** zeigt intermolekulare N-H...I-Wechselwirkungen, wodurch das Dimer polymere Ketten bildet. Die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den NH_2 -Gruppen und den exocyclischen Iodatomen (I2) führen zu N-H(02)⋯I2-Abständen von 256 pm (H02⋯I2). Die intramolekularen Wechselwirkungen zwischen den NH_2 -Gruppen und den endocyclischen Iodatomen (I1) führen zu N-H(01)⋯I1-Abständen von 258 pm (H01⋯I1).

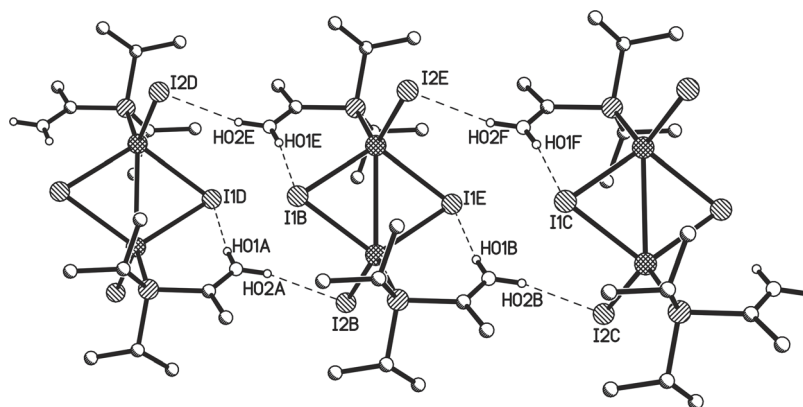
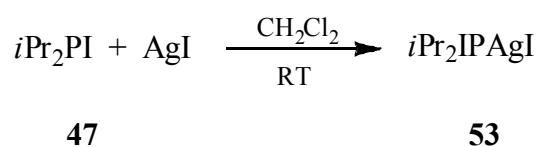


Abbildung 3.8.2 Ausschnitt aus der Packung von Bis[diisopropyl(1-methyl-ketoimid)phosphan]-bis(μ_2 -iodo)-diiodo-diargentat(I) **52**.

3.8.2 Umsetzung in Dichlormethan

Nachdem sich die Umsetzungen von Diisopropyliodophosphan mit Silber(I)-Salzen in Acetonitril als nicht selektiv erwiesen hatten, wurde die Reaktion mit Silber(I)iodid und Silber(I)dimesylamid in Dichlormethan durchgeführt. Aus der gelblichen Reaktionslösung von der Reaktion mit Silber(I)iodid kristallisierte der Komplex $i\text{Pr}_2\text{IPAgI}$.



Im ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung konnten viele Signale beobachtet werden. Die Hauptsignale sind verbreitert und erscheinen im Spektrum der Reaktion mit AgI bei 87.65 ppm (Komplex mit AgI) und von der Reaktion mit AgNMs₂ bei 91.83 ppm.

Röntgenstrukturanalyse von Diisopropyliodophosphan-silber(I)iodid **53**

Verbindung **53** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier tetrameren Einheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus drei tetrameren Diisopropyliodophosphan-silber(I)iodid-Molekülen (s. *Abbildung 3.8.3*).

Die drei asymmetrischen Einheiten zeigen eine große Verzerrung. Diese Verzerrungen nehmen von Tetramer **b** nach Tetramer **c** und Tetramer **a** zu.

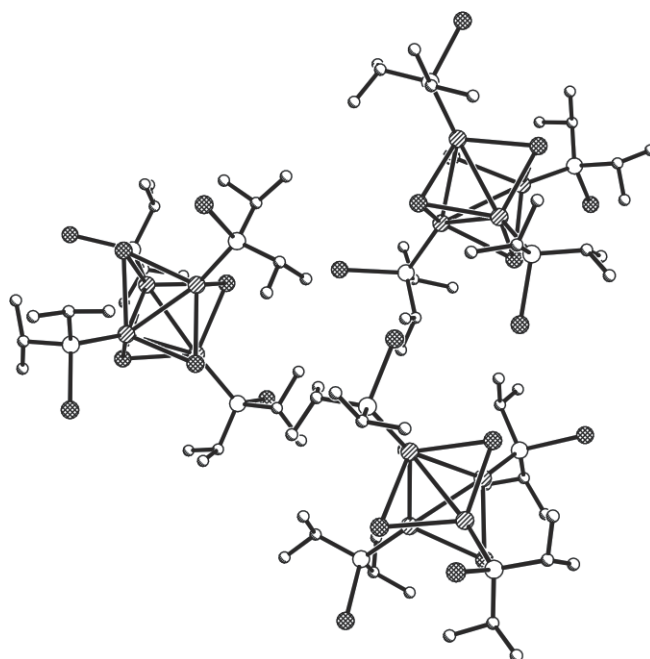


Abbildung 3.8.3 Struktur von Diisopropylphosphansilber(I)iodid **53** im Kristall. (Die Atomen werden als Kreise mit willkürlichem Radius dargestellt. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet)

Tetramer **a** hat Silber-Iod-Bindungslängen von 281.9 bis 303.3 pm. Die Ag-Ag-Wechselwirkungen bilden einen verzerrten Tetraeder. Die Abstände zwischen den Silberatomen liegen zwischen 301.6 bis 322.7 pm und sind somit kürzer als die Summe der van-der-Waals Radien.

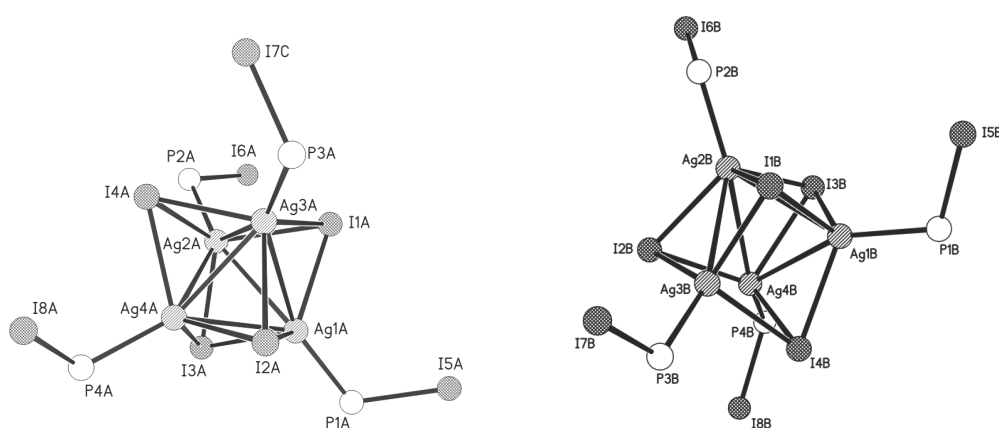


Abbildung 3.8.4 Strukturen von Tetramer **a** und Tetramer **b** im **53**. (Die Kohlenstoffatome und die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet).

Tetramer **b** zeigt eine kleinere Verzerrung als Tetramer **a**. Die Silber-Iod-Abstände variieren von 284.3 bis 297.8 pm. In diesem Tetramer liegen die Silber-Silber-Abstände zwischen 326.1 und 355.2 pm. Einige Abstände sind somit länger als die Summe der van-der-Waals-Radien.

Das dritte Tetramer **c** besitzt Silber-Iod-Abstände von 285.0 bis 300.7 pm und Silber-Silber-Abstände von 309.1 bis 347.0 pm. Diese Abstände befinden sich zwischen den Werten der Tetramere **a** und **b**. Alle drei Tetramere haben Phosphor-Silber-Bindungen von 246.1 bis 247.3 pm, die etwas länger als die P-Ag-Bindungen in Komplex **52** (z. V. 246.9 pm) sind.

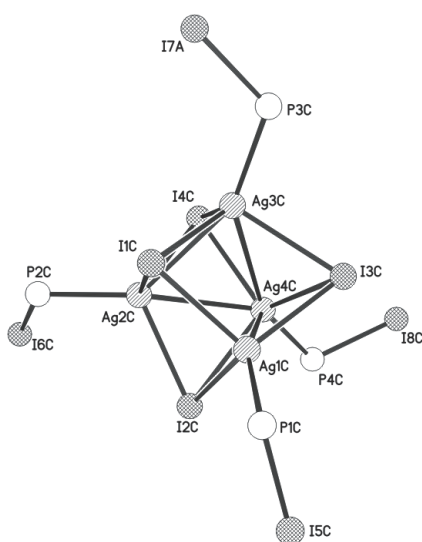


Abbildung 3.8.5 Struktur von Tetramer **c** im **54**.

(Die Kohlenstoffatome und die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet).

Dagegen sind die Phosphor-Iod-Bindungen, die zwischen 243.9 und 245.6 pm liegen, etwas kürzer als die Bindungen in *i*Pr₂PI(Se) (z. V. **48**: 246.2 pm). Eine Erklärung könnte sein, dass die terminal am Phosphoratom gebundenen Iodatome keine Iod-Iod-Wechselwirkungen mit anderen terminal gebundenen Iodatomen zeigen.

Die einzigen signifikanten intermolekularen Wechselwirkungen in Komplex **53** treten zwischen den terminalen I8B-Atomen und dem überbrückend gebundenen I1C-Atom (382.6 pm) auf. Diese Beobachtung ist in der Abschirmung der Iodatome durch die Isopropylgruppen zu begründen. Die Tetramere sind im Kristall über mehrere Iod-Wasserstoff-Brücken miteinander verbunden.

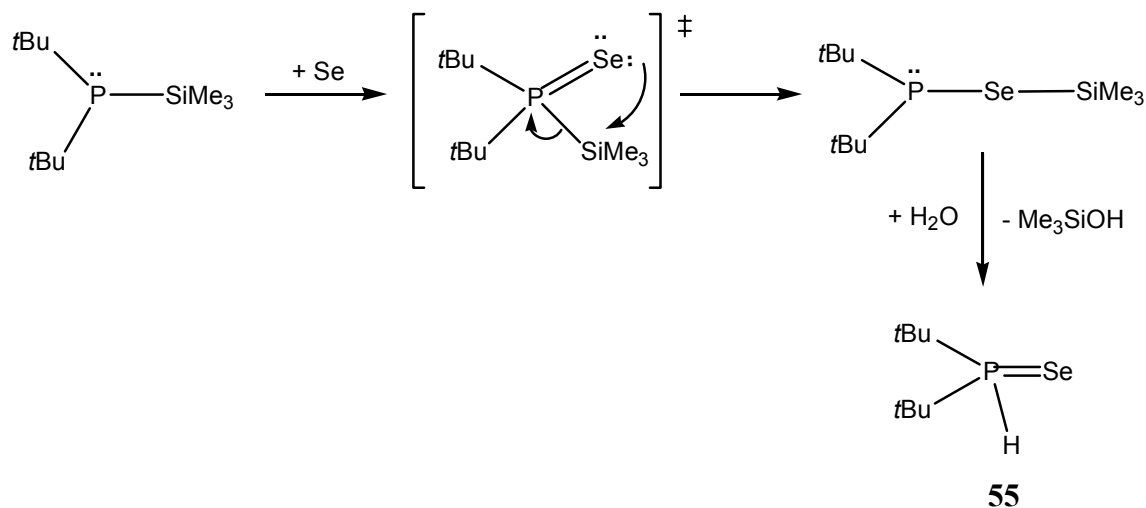
3.9 Umsetzung von Trimethylsilyldi-*tert*-butylphosphan mit Selen

Die Reaktion zwischen $t\text{Bu}_2\text{PSiMe}_3$ und Selen erfolgt nicht als die klassische Bildung von oxidierten Phosphorverbindungen ($\text{R}_3\text{P}=\text{Se}$), sondern über die in *Schema 3.9.1* beschriebene „Retro-Arbuzov“-Synthese.

Dieser Mechanismus kann aus der Umsetzung von Verbindung **54** mit elementarem Tellur abgeleitet werden ^[136]. Di-*tert*-butyl(trimethylsilyl)phosphan ergibt mit Tellur kein stabiles Phosphantellurid ^[137]. Statt dessen liefert Tellurininsertion in die P-Si-Bindung Trimethylsilyltelluro-di-*tert*-butylphosphan.

Auf die gleiche Weise wird mit Hilfe der P-NMR-Spektroskopie die Seleninsertion in die P-Si-Bindung beobachtet ^[138]. Im ^{31}P -NMR-Spektrum kann man bei der Umsetzung mit Selen ein Signal bei 74.95 ppm mit einer Kopplungskonstante $J_{(\text{P-Se})}$ von 189.7 Hz (z. V. in $t\text{Bu}_2\text{P-Te-SiMe}_3$ $J_{(\text{P-Te})} = 384$ Hz bei 68.2 ppm), die der Bildung von $t\text{Bu}_2\text{P-Se-SiMe}_3$ zuzuordnen ist.

Nach der Umsetzung mit einem Equivalent von Silber(I)dimesylamid wurde im ^{31}P -NMR-Spektrum ein Signal bei 68.62 ppm und ein breites Signal bei 35.31 ppm beobachtet. Für keines der beiden Signale konnte eine Kopplungskonstante $J_{(\text{P-Se})}$ beobachtet werden.



Schema 3.9.1 Mechanismus der „Retro-Arbuzov“-Synthese zur Bildung von Di-*tert*-butylphosphanselenid (**55**).

Die isolierten nadelförmigen Kristalle zeigen im P-NMR-Spektrum ein Signal bei 67.04 ppm mit einer Kopplungskonstante von 698.5 Hz. Dieses Signal kann der Verbindung $t\text{Bu}_2\text{PH(Se)}$ zugeordnet werden und ist in guter Korrelation mit den publizierten Daten

dieser Verbindung in der Literatur ($\delta = 67.8$ ppm, $J_{\text{(P-Se)}} = 704$, $J_{\text{(P-H)}} = 409.7$ Hz) ^[139]. Auch im Fall von Verbindung **55** wurde durch die Messung eines ^1H -gekoppelten P-NMR-Spektrum eine Kopplungskonstante $J_{\text{(P-H)}}$ von 411 Hz gefunden.

Röntgenstrukturanalyse von Di-tert-butylphosphanselenid (55)

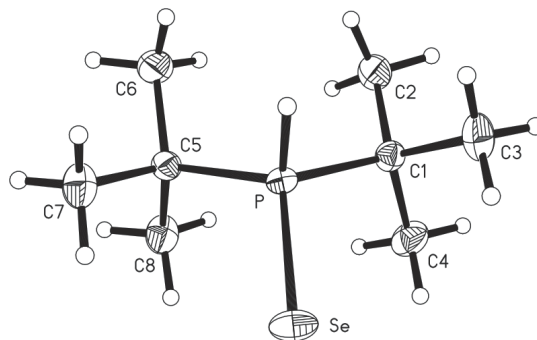


Abbildung 3.9.1 Struktur von **55** im Kristall.

(Schwingungsellipsoide geben 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit wieder).

Verbindung **55** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pna2_1$ mit vier Einheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem Di-tert-butylphosphanselenid-Molekül (s. *Abbildung 3.9.1*).

Die Phosphor-Selen-Bindung ist mit 212.4 pm länger als die Bindung im $t\text{Bu}_2\text{PSe}$ (I) (210.4 pm) oder $i\text{Pr}_2\text{PSe}$ (210.3 pm). Im zweiten unabhängigen Molekül von $t\text{Bu}_2\text{PSe}$ (II) ist die Phosphor-Selen Bindung aufgrund von Se-Se-Wechselwirkungen etwas länger (212.1 pm) und damit vergleichbar mit der Bindung in **55**. Keine Se...Se- oder Se...H-Wechselwirkungen sind in der Packung von Verbindung **55** zu finden.

3.10 Halogenierung von Monophosphanseleniden

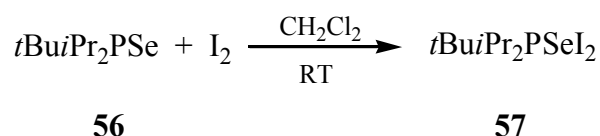
Wie bereits in der Einleitung ausgeführt wurde, sind Triorganophosphanselenide in der Lage, als Donor gegenüber Halogenmolekülen aufzutreten. Die Umsetzung von Verbindungen des Typs $t\text{Bu}_n\text{iPr}_{3-n}\text{PSe}$ mit I_2 in verschiedenen Verhältnissen führt zu einem breiten Spektrum von Produkten. Die isolierten Produkte weisen im Festkörper sowohl *molekulare* als auch *ionische* Strukturtypen auf.

Im unserem Arbeitskreis werden seit langem Zeit intensive Untersuchungen über die Umsetzung von Trialkylphosphanseleniden mit Brom und Iod durchgeführt. J. Jeske fand erstmals röntgenographische Evidenz für die Struktur des 1:1-Addukts $t\text{Bu}_3\text{PSeI}_2$ aus der Reihe $t\text{Bu}_n\text{iPr}_{3-n}\text{PSe}$ der Phosphanselenide ^[42]. Überraschenderweise existiert dieses Addukt in der Packung sowohl in *molekularer* Form $t\text{Bu}_3\text{PSe-I-I}$ (Typ **A**, s. Schema 1.3.3) als auch in *ionischer* Form $[t\text{Bu}_3\text{PSe-I}^+-\text{SePtBu}_3 \text{I}_3^-]$ (Typ **B**, s. Schema 1.3.3). Es folgten die Strukturen von $\text{iPr}_3\text{PSeI}_2$ ^[46] und $t\text{Bu}_2\text{iPrPSeI}_2$ ^[127], die eine *ionische* Struktur des Typs **B** $[\text{R}_3\text{PSe-I}^+-\text{SePR}_3 \text{I}_3^-]$ aufweisen.

Um die Reihe der Permutationen zu vervollständigen, sollte auch die Reaktivität von $t\text{BuIPr}_2\text{PSe}$ mit Iod untersucht werden.

3.10.1 1:1-Umsetzung von *tert*-Butyldiisopropylphosphanselenid mit Iod

Die Reaktion von $t\text{BuIPr}_2\text{PSe}$ **56** mit Iod führt bei RT zum entsprechenden Phosphanseleniddiiodid **57**, was sowohl durch die angefertigten C/H-Analysen als auch durch eine weiter unten vorgestellte Einkristallstrukturanalyse bestätigt werden konnte.



Im ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt die Reaktionslösung ein Resonanzsignal bei 72.8 ppm, das Produkt **57** hat demnach eine Verschiebung um ca. 7 ppm zu höherem Feld als **56**. Wichtiger ist aber die Kopplungskonstante, die die Stärke der P-Se-Bindung beschreibt. Diese liegt bei 567 Hz und ist damit ca. 130 Hz kleiner als in **56**.

Die Trialkylphosphanselenide des Typs $t\text{Bu}_n\text{iPr}_{3-n}\text{PSe}$ weisen im ^{31}P -NMR-Spektrum (s. Tabelle 3.10.1) und im ^{77}Se -NMR-Spektrum eine $J_{(\text{P-Se})}$ -Kopplungskonstante von ca. 700 Hz auf; diese entspricht einer P-Se-Doppelbindung. Die Größe der $J_{(\text{P-Se})}$ -Kopplungskonstante ist vergleichbar mit jener von Me_3PSe oder Et_3PSe ^[128,129]. Diese

Kopplungen sind abhängig vom Lösungsmittel und sind in polaren Lösungsmitteln (CD_3CN ^[130], CD_2Cl_2) ca. 2-3 % kleiner als in Benzol ^[131].

Phosphanselenide $t\text{Bu}_n\text{iPr}_{3-n}\text{PSe}$ zeigen steigende ^{31}P -NMR-Tiefeldverschiebungen mit steigender α -Verzweigung der Alkylgruppen. Verglichen mit den ^{31}P -NMR-Daten der analogen Trialkylphosphane sind die Selenide um ca. 30-50 ppm tieffeldverschoben. Die Iodaddukte hingegen zeigen gegenüber den Seleniden leichte Hochfeldverschiebungen. In $t\text{Bu}_n\text{iPr}_{3-n}\text{PSeI}_2$ -Verbindungen sind die $J_{(\text{P-Se})}$ -Kopplungskonstanten i.d.R. ca. 200 Hz kleiner als in entsprechenden Phosphanseleniden, was etwa einer P-Se-Einfachbindung entspricht. Die gleiche Beobachtung wurden auch im Fall der $t\text{Bu}_n\text{iPr}_{3-n}\text{PSeBr}_2$ Verbindungen getroffen.

Verbindung	R_3PSe $\delta^{31}\text{P}$, $ ^1J(\text{Se}, \text{P}) $	R_3PSeI_2 $\delta^{31}\text{P}$, $ ^1J(\text{Se}, \text{P}) $
$t\text{Bu}_3\text{PSeI}_2$ ^[42]	93.8*; 709* 93.3**; 693**	83.1*; 579.9* 83.6**; 576.4**
$t\text{Bu}_2\text{iPrPSeI}_2$ ^[127]	84.6*, 706* 84.4**, 688**	75.8*; 573* 76.8**; 547**
$t\text{Bu}\text{iPr}_2\text{PSeI}_2$	79.9*, 713* 79.5**, 696**	72.7*, 565* 72.8**, 567**
$\text{iPr}_3\text{PSeI}_2$ ^[46]	71.1*; 709* 70.6**; 692**	65.1***; 557***

Tabelle 3.10.1 ^{31}P -NMR chemische Verschiebungen und $J(\text{P}, \text{Se})$ Kopplungskonstanten von Phosphanseleniden und Phosphanselenid-Iod-Addukten.

(* = C_6D_6 ; ** = CD_2Cl_2 ; *** = $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-C}_6\text{D}_6$)

In den ^{77}Se -NMR-Spektren besteht keine direkte Korrelation zwischen den Kopplungskonstanten der Phosphanselenide und steigender α -Verzweigung der Alkylgruppen. Aus dem Vergleich von $\text{Me}_3\text{P=Se}$ ($\delta^{77}\text{Se} = -235 \text{ ppm}$ ^[128]) über $\text{Et}_3\text{P=Se}$ ($\delta^{77}\text{Se} = -428 \text{ ppm}$ ^[129]) zu $\text{iPr}_3\text{P=Se}$ ($\delta^{77}\text{Se} = -484 \text{ ppm}$ ^[129]) können Hochfeldverschiebungen mit steigender α -Verzweigung korreliert werden. Im Fall von iPr_3PSe ($\delta^{77}\text{Se} = -490 \text{ ppm}$) und $t\text{Bu}_2\text{iPrPSe}$ ($\delta^{77}\text{Se} = -400 \text{ ppm}$) wird keine lineare Steigerung von $\delta^{77}\text{Se}$ (in $t\text{Bu}\text{iPr}_2\text{PSe}$ $\delta^{77}\text{Se} = -499 \text{ ppm}$) beobachtet ^[51].

Für $t\text{Bu}i\text{Pr}_2\text{PSeI}_2$ wurde ein ^{77}Se -NMR-Spektrum aufgenommen, welches mit $\delta = -61.25$ ppm ($^1J(\text{P},\text{Se}) = 565.7$ Hz) gegenüber $t\text{Bu}i\text{Pr}_2\text{PSe}$ ($\delta = -482$ ppm, $^1J(\text{P},\text{Se}) = 688$ Hz) eine signifikante Tieffeldverschiebung von ca. 400 ppm aufweist.

Die FT-Raman-Spektroskopie ist eine Methode, die im Fall von Reaktionen zwischen Halogenmolekülen (X_2) und Donoren, die Elemente aus der 15. und 16. Gruppe enthalten, zur Untersuchung der Struktur der Produkte benutzt werden kann [41, 42, 132, 133, 134]. Die E-I-Y-Einheiten ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}$; $\text{Y} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) weisen im Bereich niedriger Frequenz sehr ähnliche Schwingungsspektren auf und sind daher schwer zu unterscheiden. Eine sehr starke Absorption bei 113 cm^{-1} ist dem symmetrischen I_3^- -Anion zuzuordnen ist. Die symmetrische oder leicht asymmetrische Schwingung der Se-I-Se-Einheit wird bei 159 cm^{-1} beobachtet.

Röntgenstrukturanalyse von *tert*-Butyldiisopropylphosphanselenodiiodid (**57**)

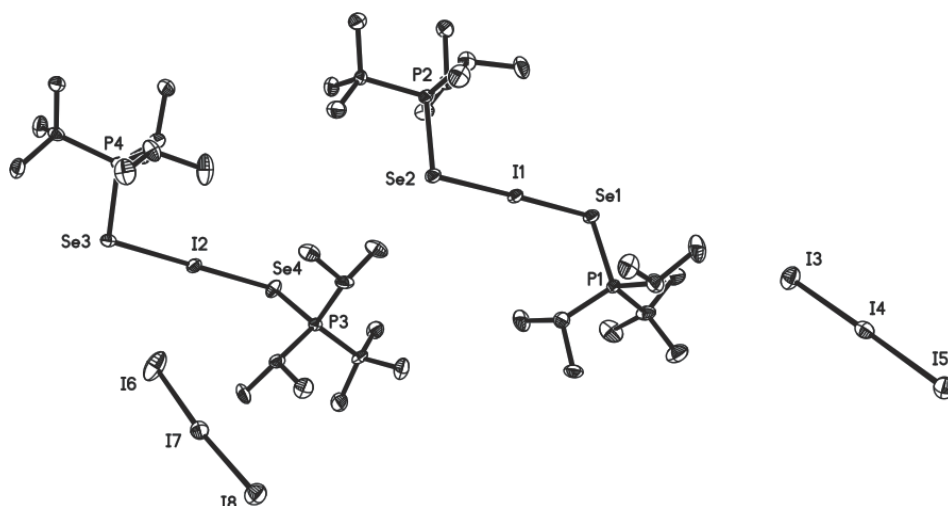


Abbildung 3.10.1 Struktur von **57** im Kristall.

(Schwingungsellipsoide geben 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit wieder.

Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet).

Verbindung **57** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $\text{P}2(1)/c$ mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus zwei Formeleinheiten $[t\text{Bu}i\text{Pr}_2\text{PSe-I}^+-\text{SePtBu}i\text{Pr}_2\text{I}_3^-]$ (s. *Abbildung 3.10.1*).

Das zentrale Strukturelement ist die im Kation aufzufindende Se-I-Se-Brücke, die als von zwei Phosphanseleniden koordiniertes Iodkation mit einer (10-I-2) Bindungssituation aufgefasst werden kann. Anders als in den Verbindungen $[t\text{Bu}_3\text{PSe-I}^+-\text{SePtBu}_3\text{I}_3^-]$ [42],

$[i\text{Pr}_3\text{PSe-I}^+\text{-SePiPr}_3 \text{I}_3^-]$ ^[46] und $[t\text{Bu}_2i\text{PrPSe-I-SePtBu}_2i\text{Pr I}_3^-]$ ^[127], wo die asymmetrische Einheit aus einem halben $[(\text{R}_3\text{PSe})_2\text{I}^+]$ -Kation sowie einem halben Triiodid-Gegenion besteht, ist im Fall des $[t\text{Bu}i\text{Pr}_2\text{PSe-I}^+\text{-SePtBu}i\text{Pr}_2 \text{I}_3^-]$ keine Inversionssymmetrie am koordinierten Iodkation oder am zentralen Iodatomb im I_3^- -Anion zu beobachten. Aus diesem Grund sind die entsprechenden Se-I- und I-I-Bindungen in **57** nicht mehr gleichwertig zu den Bindungen in den anderen drei 1:1-Addukten von diese Reihe $t\text{Bu}_n i\text{Pr}_{3-n}\text{PSeI}_2$.

Die Selen-Iod-Bindungslängen weisen in Molekül I der asymmetrischen Einheit Größen von 277.3 pm und 277.9 pm auf (Se1-I1 bzw. Se2-I1). Das zweite Molekül der asymmetrischen Einheit weist Selen-Iod-Bindungslängen von 277.6 pm und 279.1 pm auf (Se3-I2 bzw. Se4-I2). Die P-Se-Abstände liegen zwischen 218.2 pm und 218.6 pm.

Verbindung	d(P-Se) [pm]	d(Se-I) [pm]	Typ
$t\text{Bu}_3\text{PSeI}_2$ ^[42]	219.5	276.0	molekular
$t\text{Bu}_3\text{PSeI}_2$ ^[42]	219.4	276.5	ionisch
$t\text{Bu}_2i\text{PrPSeI}_2$ ^[127]	220.2	278.0	ionisch
$t\text{Bu}i\text{Pr}_2\text{PSeI}_2$ [57]	(I) 218.2; 218.6 (II) 218.5; 218.6	(I) 277.3; 277.9 (II) 277.6; 279.1	ionisch
$i\text{Pr}_3\text{PSeI}_2$ ^[46]	219.0	277.7	ionisch
$(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PSeI}_2$ ^[43]	218.5 217.5	271.2 272.4	molekular
$(\text{Et}_2\text{N})_3\text{PSeI}_2$ ^[43]	220.3	271.5	molekular
Ph_3PSeI_2 ^[43]	215.6	280.3	molekular

Tabelle 3.10.2 Ausgewählte Bindungslängen d(P-Se) und d(Se-I) bekannter R_3PSeI_2 -Verbindungen.

Bei einem Übergang von den *tert*-Butyl- zu den Isopropylsubstituenten am Phosphor wird der P-Se-Abstand kaum verändert (z. V. 219.0 pm in $[(i\text{Pr}_3\text{PSe})_2\text{I}^+ \text{I}_3^-]$ ^[46]; 219.4 pm in $[(t\text{Bu}_3\text{PSe})_2\text{I}^+ \text{I}_3^-]$ ^[42]).

Durch die Koordination des überbrückenden Iodatoms wird die P-Se-Doppelbindung des freien Liganden (212 pm) um ca. 6 pm gestreckt, womit die Hinweise aus den ^{31}P -NMR-spektroskopischen Daten bestätigt werden.

Die beiden Phosphangruppen am Selenatom stehen in Molekül I der asymmetrischen Einheit in *trans*-Orientierung zur Se1-I1-Se2-Ebene, mit Winkeln P1-Se1-I1 bzw. P2-Se2-

I1 von 102.43° und 102.07° . Dagegen sind die Phosphangruppen im zweiten Molekül der asymmetrischen Einheit in einer *cis*-Orientierung mit Winkeln von 102.44° und 101.59° . Diese cisoide Konformation der Phosphangruppen kann durch die gebildeten Se...Se-Wechselwirkungen begründet werden. Ein ähnliches Beispiel ist die Bildung des Dimeren im $[(t\text{Bu}_3\text{PSe})_2\text{I}^+ \text{I}_5^-]$ -Addukt ^[42] über Se...Se-Wechselwirkungen, die die gleiche cisoide Konformation der Phosphangruppen am Selenatom aufweisen.

In beiden Molekülen der asymmetrischen Einheit zeigen die Se-I-Se-Einheiten eine kleine Abweichung von der Linearität (Molekül I: Se1-I1-Se2 177.87° ; Molekül II: Se3-I2-Se4 178.07°).

Im Packungsbild des Komplexes $(t\text{Bu}i\text{Pr}_2\text{PSe})_2\text{I}^+ \text{I}_3^-$ bilden sich zwei verschiedene Typen von polymeren Ketten. Die erste Kette wird zwischen Se-I-Se...I-I-I Einheiten (s. *Abbildung 3.10.2* Kation-Anion-Wechselwirkungen) gebildet (Se1...I3 401.4 pm, Se2...I5 399.6 pm), während sich die zweite Kette über Se...Se (Kation-Kation)-Wechselwirkungen bildet (s. *Abbildung 3.10.3*; Se3...Se3# 3.586 Å, Se4...Se4# 3.435).

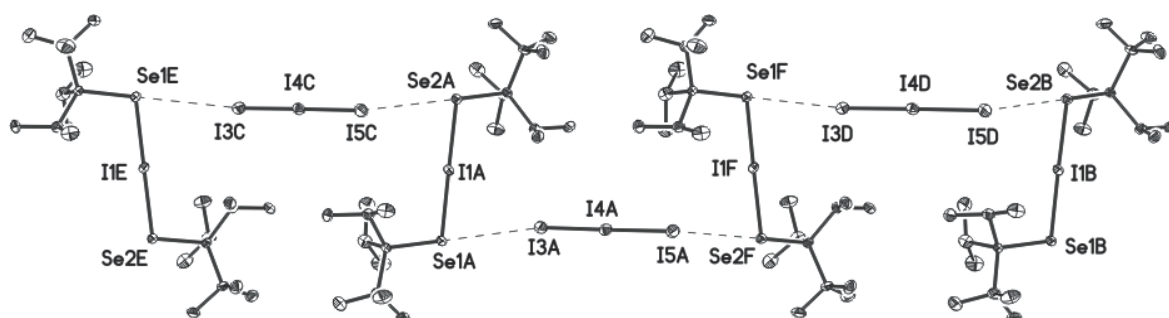


Abbildung 3.10.2 Se...I-Wechselwirkungen zwischen Kationen- und Anionen-Einheiten in **57**.

Diese schwachen Se...Se-Wechselwirkungen sind vergleichbar mit den entsprechenden Wechselwirkungen zwischen den Dimeren $[t\text{Bu}_3\text{PSeI-I}]_2$ (Se1...Se1# 3.527 Å) und auch mit denen zwischen polymeren Ketten von $\{^{1/}_x [\text{Se}_6\text{I}^+]_x \text{AsF}_6^-\}$ [Se...Se# 3.591(3) Å] ^[135]. Die Winkel in **57** betragen 178.82° und 175.41° in den I3-I4-I5- bzw. I6-I7-I8-Einheiten, während die I-I Bindungslängen zwischen 291.0 pm und 293.0 pm liegen.

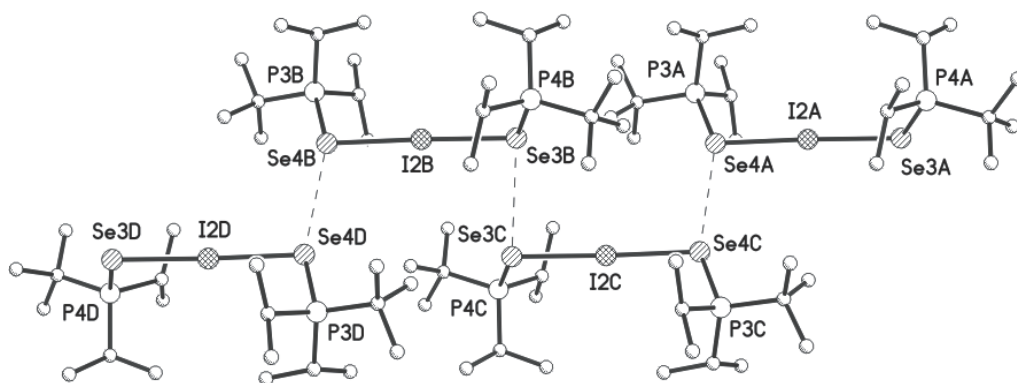


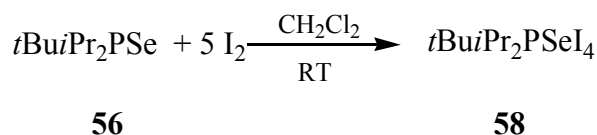
Abbildung 3.10.3 Se...Se-Wechselwirkungen zwischen Kationen-Einheiten in **57**.

3.10.2 Umsetzung von *tert*-Butyldiisopropylphosphanselenid mit einem Überschuss an Iod

Die Umsetzung von Tri-*tert*-butylphosphanselenid mit einem Überschuss an Iod wurde erstmals von J. Jeske durchgeführt. Nach der Zugabe von einem kleinen Überschuss an Iod zum 1:1-Addukt $[(t\text{Bu}_3\text{PSe})_2\text{I}^+ \text{I}_3^-]$ wurde das 2:3-Addukt $[(t\text{Bu}_3\text{PSe})_2\text{I}^+ \text{I}_5^-]$ isoliert und mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Die Zugabe eines großen Überschusses an Iod (ca. 5:1) zu den $t\text{Bu}_2i\text{PrPSe}$ - und $i\text{Pr}_3\text{PSe}$ -Liganden führt zur Bildung von R_3PSeI_7 -Verbindungen.

Um diese Reihe von Reaktionen zu vervollständigen, wurde auch die Umsetzung von $t\text{BuiPr}_2\text{PSe}$ mit vierfachem Iodüberschuss durchgeführt.

Die Reaktion wurde in Dichlormethan bei RT durchgeführt. Nach der Zugabe von Iod im Überschuss fiel ein grau-schwarzer Niederschlag aus. Der schwerlösliche Feststoff wurde abfiltriert und schließlich mit Hilfe der Elementaranalyse untersucht.



Aus dem schwer löslichen Feststoff wurden aus Dichlormethan dunkelbraune Kristalle erhalten. Die Röntgenstrukturanalyse zeigte, dass diese Kristalle der Verbindung $t\text{BuiPr}_2\text{PSeI}_4$ zugeordnet werden konnten.

Die von dem isolierten Produkt erhaltenen C/H-Analysen weisen etwas zu niedrige Kohlenstoff- und Wasserstoff-Gehalte auf, die mehr auf die Verbindung $t\text{BuiPr}_2\text{PSeI}_5$

hindeuten. Dies kann jedoch eventuell auch auf Messfehler der Elementaranalyse zurückzuführen sein, da die Messgeräte Schwierigkeiten bei Verbindungen mit hohem Iod-Gehalt haben.

Es wurde eine Lösung von **58** in CD_2Cl_2 angesetzt, um NMR-Analysen durchzuführen. Wegen der geringen Löslichkeit des Produktes **58** war es jedoch schwierig, verlässliche spektroskopische Analysen durchzuführen.

Die für die Reaktionslösung ermittelten ^{31}P -NMR-spektroskopischen Daten von $\delta = 73.5$ ppm und $J_{(\text{P-Se})} = 526.1$ Hz zeigen, dass bei Stöchiometrien mit größeren I_2 -Anteilen als 1 die Kopplungskonstante abnimmt (z. V. $t\text{BuPr}_2\text{PSe}$ mit I_2 in CH_2Cl_2 : $\delta = 72.8$ ppm, $J_{(\text{P-Se})} = 567$ Hz) und in den Bereich der Kopplungskonstante des 2:1-Adduktes mit Isopropylgruppen am Phosphoratom fällt (z. V. $i\text{Pr}_3\text{PSe}$ mit 2I_2 in CH_2Cl_2 : $\delta = 66.1$ ppm, $J_{(\text{P-Se})} = 529$ Hz) ^[46].

Aus der Lösung des isolierten Kristalls wurde im ^{31}P -NMR-Spektrum ebenfalls ein scharfes Signal mit derselben chemischen Verschiebung 73.5 ppm und $J_{(\text{P-Se})} = 525.3$ Hz gefunden.

Für die Reaktionslösung von $t\text{BuPr}_2\text{PSeI}_4$ wurde ein ^{77}Se -NMR-Spektrum aufgenommen, welches ein Dublett mit $\delta = 11.99$ ppm ($^1J_{(\text{P-Se})} = 538$ Hz) aufweist. Dies entspricht einer signifikanten Tieffeldverschiebung von ca. 505.2 ppm gegenüber $t\text{BuPr}_2\text{PSe}$ ($\delta = -493.2$ ppm, $^1J_{(\text{P-Se})} = 694.8$ Hz). Im Se-NMR-Spektrum des gelösten Kristalls wurden keine Signale gefunden, da die Konzentration zu gering war.

Das IR-Spektrum des Pulvers zeigt ein sehr breites Signal bei 166 cm^{-1} mit einer starken Absorption, das dem asymmetrischen Iodmolekül (I_2) zugeordnet werden kann. Es wurden keine weiteren Signale beobachtet, die den zwei asymmetrischen Einheiten $t\text{BuPr}_2\text{PSe-I-I}$ zuzuordnen sind. Das ist in guter Korrelation mit der vermutlich ionischen Natur dieser Einheiten $[t\text{BuPr}_2\text{PSe-I}^+ \text{I}_x^-]$.

Röntgenstrukturanalyse von Diido-[tert-Butyldiisopropylphosphanselenodiiodid] (58)

Verbindung **58** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $\text{P}2(1)/c$ mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus zwei $[t\text{BuPr}_2\text{PSe-I-I}]$ -Molekülen, die über zwei I_2 -Molekülen miteinander verbunden sind (s. *Abbildung 3.10.4*).

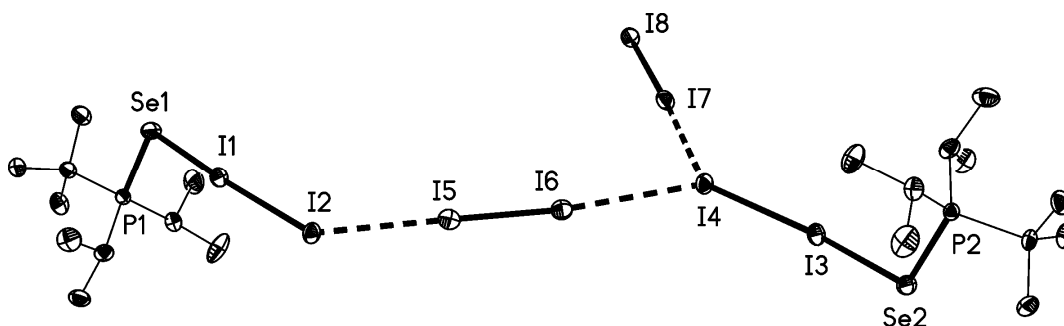


Abbildung 3.10.4 Asymmetrische Einheit in der Struktur von **58**.

(Schwingungsellipsoide geben 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit wieder.

Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet).

Ein Motiv der Weich-Weich-Wechselwirkungen im Packungsbild von Komplex **58** ist die Bildung von Zickzackketten, die durch Wechselwirkungen zwischen den terminalen Iodatomen der *t*BuPr₂PSeI-I-Einheiten (I2, I4) und zwei überbrückenden Iodmolekülen gebildet werden [I5-I6: 275.3 ppm; I7-I8: 276.9 ppm]. Die *t*BuPr₂PSeI-I-Einheiten zeigen im Vergleich zu den *t*Bu₃PSeI-I-Einheiten in *t*Bu₃PSeI₂ ^[42] eine deutliche Verzerrung. Diese Moleküle weisen unsymmetrische 3z-4e-Systeme auf, die aus Se-I-I-Einheiten gebildet werden (Se-I 262 – 263 ppm; I-I 313 – 315 ppm). Alternativ könnten diese Moleküle auch als Ionen-Paare *t*BuPr₂PSeI⁺...I⁻ betrachtet werden, die über sehr starke Wechselwirkungen zusammengehalten werden.

Das Iodid-Ion bildet sekundäre n_I → σ_{Se-I}^{*}-Wechselwirkungen mit dem *t*BuPr₂PSeI⁺-Kation (Se-I-Bindungsordnung >> 0.5; I-I-Bindungsordnung << 0.5) und ist zusätzlich über zwei I₂-Moleküle gebunden. Aufgrund dieser Beobachtungen kann das I⁻-Anion als μ₃-verbrückend (trigonal-pyramidal) zwischen dem Iodatom des Kations und den zwei Iodmolekülen betrachten werden.

Die Struktur von **58** unterscheidet sich von der Struktur der (Me₂N)₃PSeI₄-Verbindung, die von [(Me₂N)₃P⁺-Se-I...I...I-I] Einheiten gebildet wird ^[54]. In dieser Struktur ist die P-Se-Bindung stärker als in **58**, während die Wechselwirkungen I...I und Se...I (> 370 pm) sehr schwach sind. Die μ₃-verbrückende Rolle des I⁻ zwischen dem Iodatom und den beiden Iodmolekülen ist im (Morph)₂PSeI₅ wiederzufinden ^[54].

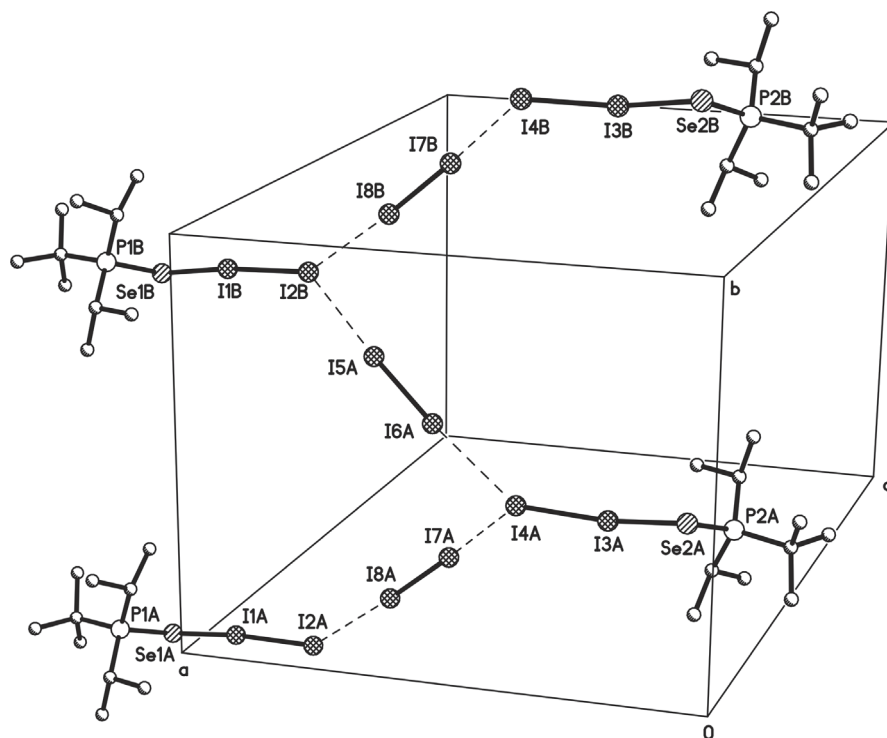


Abbildung 3.10.5 I...I-Wechselwirkungen zwischen den $t\text{Bu}i\text{Pr}_2\text{PSeI}_2$ -Einheiten und Iodmolekülen in **58**.

Das zweite Motiv der Weich-Weich-Wechselwirkungen im Packungsbild von **58** sind die Wechselwirkungen von Se1 der $t\text{Bu}i\text{Pr}_2\text{PSeI}^+$ -Einheit von einer Zickzack-Kette mit dem Iodatom des Iod-Moleküls I6 aus der benachbarten Kette. Diese Wechselwirkungen generieren Dimere mit einem Inversionszentrum $[\cdots\text{Se}(\text{PtBu}i\text{Pr}_2)\text{-I-I}\cdots\text{I-I}\cdots]_2$ (s. *Abbildung 3.10.6 a*)).

Im Fall der zweiten $t\text{Bu}i\text{Pr}_2\text{PSeI}^+$ -Einheit bildet das Selenatom Se2 Wechselwirkungen zu unterschiedlichen Iodaten der Iod-Moleküle ($\text{Se2}\cdots\text{I8}$ und $\text{Se2}\# \cdots\text{I5}$) aus den benachbarten Ketten (s. *Abbildung 3.10.6 b*)).

Die Struktur von **58** liegt im Übergang zwischen den molekularen Strukturen (z. B. $\text{Ph}_3\text{PSe-I-I}$ und $(\text{R}_2\text{N})_3\text{PSe-I-I}$) mit kurzen Kation-Anion-Abständen und den ionischen Strukturen (z. B. $(\text{R}_2\text{N})_3\text{PSe-I}^+\cdots\text{I}_x^-$ ($x = 3, 4$)^[54] und $t\text{Bu}_n i\text{Pr}_{3-n}\text{PSe-I}^+\cdots\text{I}_x^-$ ($x = 6$; $n = 2$ and 0)), die größere Kation-Anion-Abstände zeigen^[136].

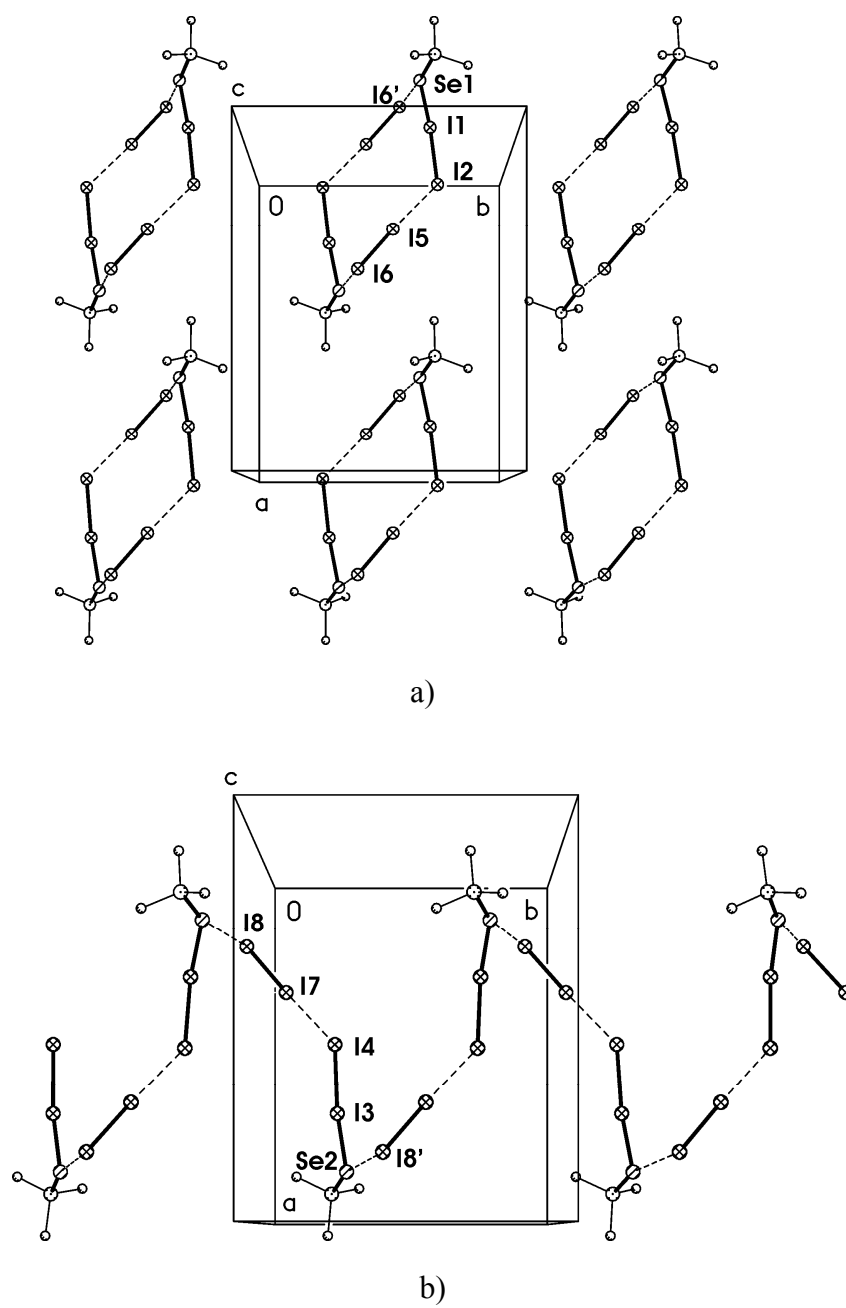


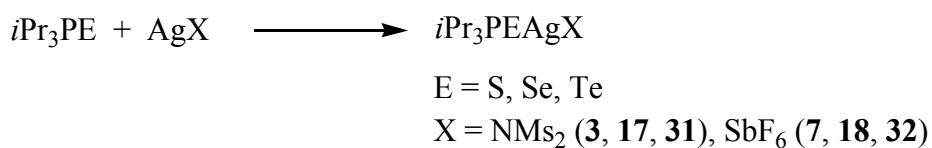
Abbildung 3.10.6 Se...I- und I-I-Wechselwirkungen in **58**.

5 Zusammenfassung

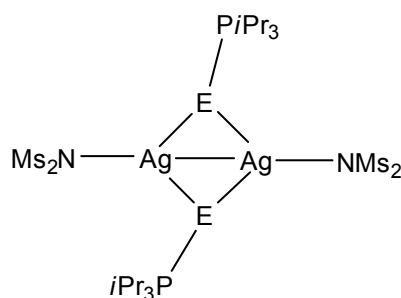
In dieser Arbeit wurde insbesondere unter Zuhilfenahme der Röntgenstrukturanalyse und der NMR-Spektroskopie das Koordinationsverhalten von Trialkylphosphanchalkogeniden gegenüber Münzmetall(I)-Verbindungen untersucht, sowie weitere Untersuchungen über die Umsetzungen von Trialkylphosphanseleniden mit Iod vorgestellt. Die besseren Donoreigenschaften der Isopropylgruppe im Vergleich zur Methyl- und *tert*-Butylgruppe sowie die höhere Stabilität von Komplexen mit Silber(I)-chlorid und *i*Pr₃P₂Te lassen die *i*Pr₃PE-Verbindungen als sehr gute Liganden erscheinen.

I. 1:1-Komplexe von Triisopropylphosphanchalkogeniden mit Silber(I)-Salzen

Die Umsetzung von *i*Pr₃PE mit löslichen Silber(I)-Salzen wie Dimesylamid oder Hexafluoroantimonat führt zur Bildung folgender gewünschter Produkte:



Alle drei Komplexe (**3**, **17** und **31**) von *i*Pr₃PE weisen mit Silber(I)-dimesylamid in der Festkörperstruktur die Bildung eines Bizeyklus mit einem Ag₂E₂-Kern sowie überbrückende Triisopropylphosphanchalkogenid-Liganden auf.



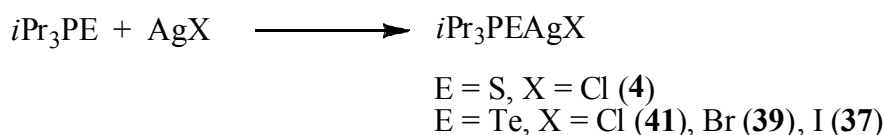
E = S, Se und Te

Zwischen den beiden Silberatomen werden kurze d¹⁰-d¹⁰-Wechselwirkungen beobachtet. Diese sind in Komplex **31** in Vergleich zu den Komplexen **3** und **17** sehr stark. Ein

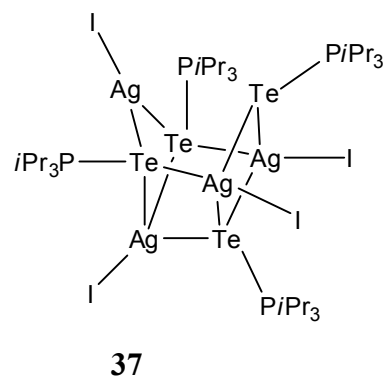
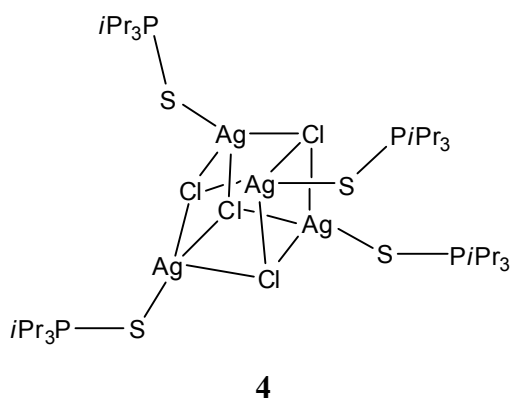
Vergleich der Ag-E Bindungen in den Ag_2E_2 -Kernen zeigt, dass die Ag-Te-Bindungslängen nur einen kleinen Unterschied aufweisen.

Während die Bildung der 1:1-Komplexe $i\text{Pr}_3\text{PSeAgSbF}_6$ und $i\text{Pr}_3\text{PTeAgSbF}_6$ mit Hilfe der Kernrezonanzspektrometrie und Elementaranalyse bewiesen wurden, ist die Bildung von $i\text{Pr}_3\text{PSAgSbF}_6$ noch nicht geklärt.

Die Umsetzung von Triisopropylphosphanselenid mit Silber(I)halogeniden zeigt keine Bildung von 1:1-Komplexen. Eine Ausnahme ist bei der Umsetzung mit Silber(I)iodid beobachtet worden. Die Bildung des weißen schwer löslichen Feststoffs weist eine 5:1-Zusammensetzung auf, dessen Struktur leider nicht aufgelöst werden konnte. Bei der Umsetzung von Silber(I)halogeniden mit Triisopropylphosphansulfid ist nur im Fall mit Silber(I)chlorid die Bildung des 1:1-Komplexes mit sehr geringer Ausbeute beobachtet wurden. Im Gegenteil dazu bilden die Phosphantelluridliganden 1:1-Komplexe mit allen Silber(I)halogeniden.

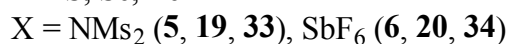
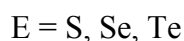
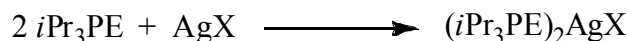


Im Komplex **4** sind die $i\text{Pr}_3\text{PS}$ -Liganden terminal an das Silberatom gebunden. Die besseren Donoreigenschaften der $i\text{Pr}_3\text{PTe}$ -Liganden werden wieder in der Festkörperstruktur von **37** betont, in der die Phosphantelluridliganden überbrückend an das Silberatom gebunden sind. Der gebildete Ag_4Te_4 -Kern ist im Gegensatz zum verzerrten Ag_4Cl_4 -Kern in **37** zusätzlich *geöffnet* und eine Ag-I-Einheit nur teilbesetzt.



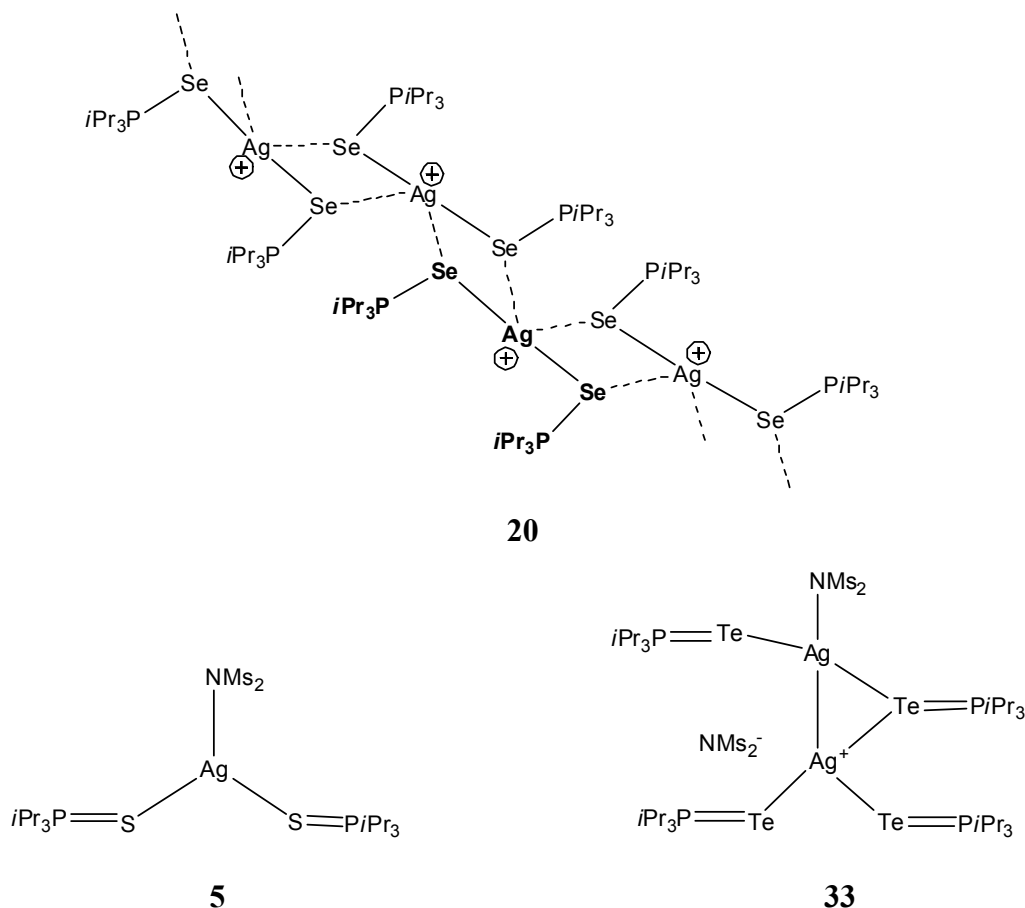
II. 2:1-Komplexe von Triisopropylphosphanchalkogeniden mit Silber(I)-Salzen

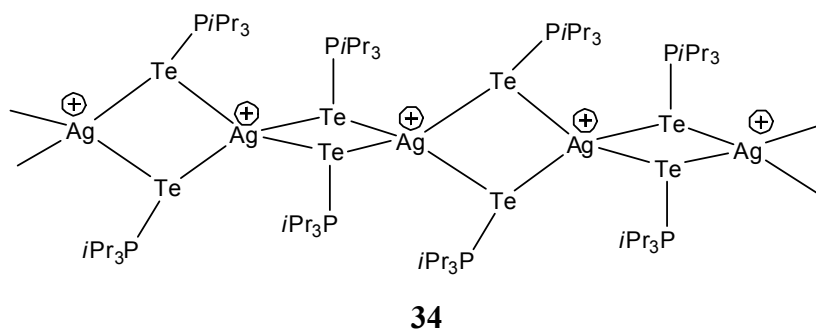
Im Verhältnis 2:1-bilden alle Phosphanchalkogenidliganden isolierbare Komplexe mit sehr guten Ausbeuten. Der Komplex **5** mit Silber(I)-dimesylamid und $i\text{Pr}_3\text{PS}$ -Liganden zeigt eine molekulare Struktur. Mit besseren Donorliganden ($i\text{Pr}_3\text{PTe}$) wird eine molekular-ionische Struktur **33** erhalten.



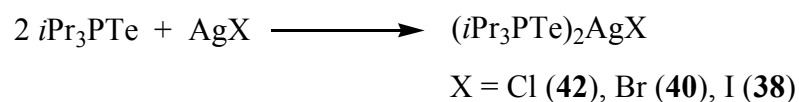
Auch der Einfluss durch das Silbergegenion (von Dimesylamid zu dem weniger nukleophilen Hexafluoroantimonat) zeigt grosse Unterschiede in der Festkörperstruktur der Komplexe.

Während die $i\text{Pr}_3\text{PS}$ - und $i\text{Pr}_3\text{PSe}$ -Liganden kationische E-Ag-E-Einheiten bilden, die über $\text{S}\cdots\text{Ag}$ und $\text{Se}\cdots\text{Ag}$ zu polymeren zick-zack Ketten verbunden sind, bilden die $i\text{Pr}_3\text{PTe}$ -Liganden ein lineares kationisches Polymer aus spirocyclischen Vierringen Ag_2Te_2 .



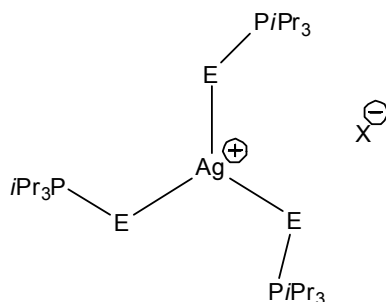
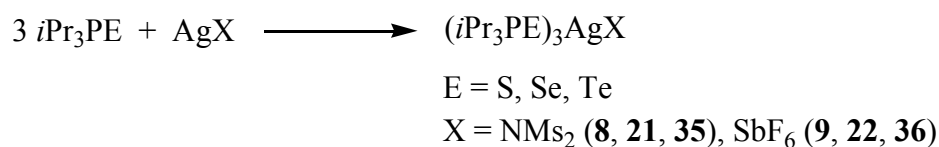


Bei der Umsetzung der Silber(I)halogenide mit Phosphansulfid- und Phosphanselenidliganden wurde keine Bildung von 2:1-Komplexen beobachtet. Im Fall der Phosphantelluridliganden konnte mit Hilfe der Kernrezonanzspektroskopie die Bildung der 2:1-Komplexe nachgewiesen werden.



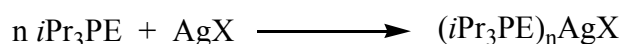
III. 3:1-Komplexe von Triisopropylphosphanchalkogeniden mit Silber(I)-Salzen

Die Reaktion zwischen den Silber(I)-Verbindungen und drei Äquivalenten Phosphanchalkogenidliganden führt zu den entsprechenden 3:1-Komplexen. Alle Komplexe zeigen trigonal-planare Strukturen des Silber(I)-Kations, das von drei Liganden koordiniert wird. Die Gegenionen gehen keine direkten Wechselwirkungen mit den Kationen ein. Mit Silber(I)halogeniden wurden keine 3:1-Komplexe beobachtet.



IV. Umsetzung von Kupfer(I)halogeniden mit Phosphanchalkogenidliganden

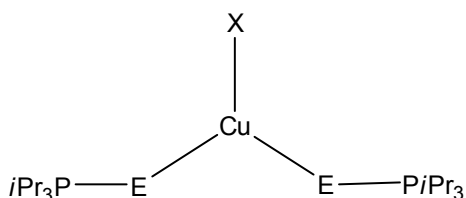
Bei der Umsetzung von zwei Äquivalenten **1** oder **16** mit den Münzmetall(I)halogeniden CuCl, CuBr und CuI konnten die entsprechenden Komplexe isoliert und charakterisiert werden. Die Festkörperstrukturanalyse weist molekulare Strukturen mit trigonal-planarem Kupfer(I) auf, das von zwei Phosphanchalkogenidliganden und einem Halogenatom koordiniert wird.



n = 1: E = S, Se; X = Cl (**10**, **24**), Br (**11**, **25**)

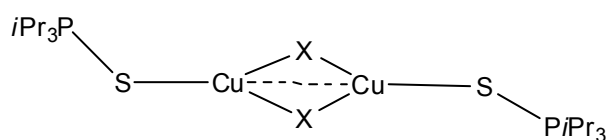
n = 2: E = S, Se; X = Cl (**13**, **27**), Br (**14**, **28**), I (**15**, **29**)

Die 1:1-Umsetzung führt mit den Liganden **1** im Fall der CuCl- und CuBr-Verbindungen zu Komplexen, die eine dimere Struktur besitzen. Die Phosphansulfidliganden sind terminal an das Kupferatom gebunden. Durch Variation der Chalkogenatome am Phosphoratom von Schwefel zu Selen ändert sich die Struktur der 1:1-Komplexe mit CuCl von einer dimeren zu einer trimeren Zusammensetzung. Die Phosphanselenidliganden sind überbrückend an das Kupferatomen gebunden. Mit CuI konnten von beiden Phosphanchalkogenidliganden **1** und **16** keine 1:1-Komplexe isoliert werden.

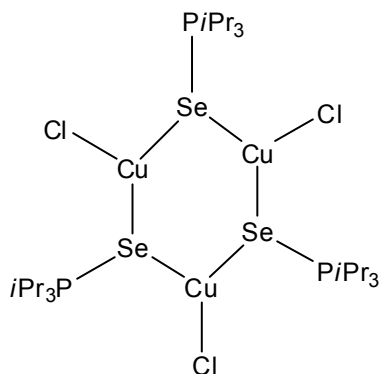


E = S; X = Cl (**13**), Br (**14**), I (**15**)

E = Se; X = Cl (**27**), Br (**28**), I (**29**)

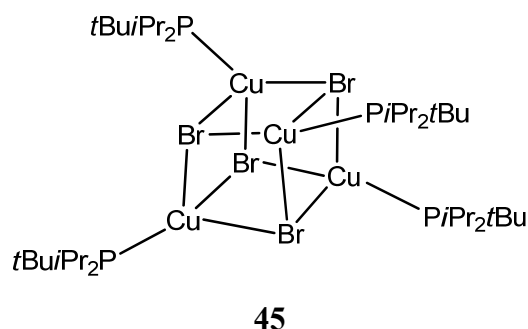


X = Cl, Br (**10**, **11**)



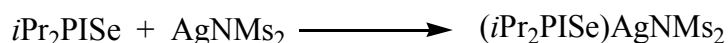
27

Die Umsetzungen von **30** bzw. **43** mit Kupfer(I)halogeniden zeigen rasche, fast quantitative Tellurextrusionen und führen zur Bildung der entsprechenden Phosphankupferhalogenid-Komplexe. Die Bildung der Phosphantelluridkupfer(I)-Komplexe konnte nur mit Hilfe der ^{31}P -NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden.



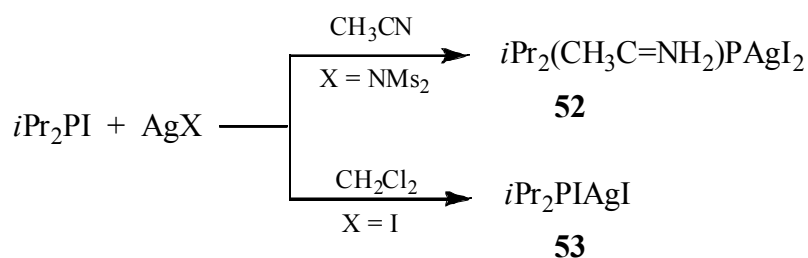
V. Reaktivität von Diisopropyliodophosphanselenid und Diisopropyliodophosphan gegenüber Silber(I)-Salzen

Mit dem Ziel, neue Verbindungen mit supramolekularen Strukturen durch Nutzung von Akzeptoreigenschaften des Selenatoms bzw. Donoreigenschaften des Iodatoms zu erhalten, wurde die Verbindung $i\text{Pr}_2\text{PSe}$ mit Silber(I)-dimesylamid (AgNMs_2) umgesetzt.

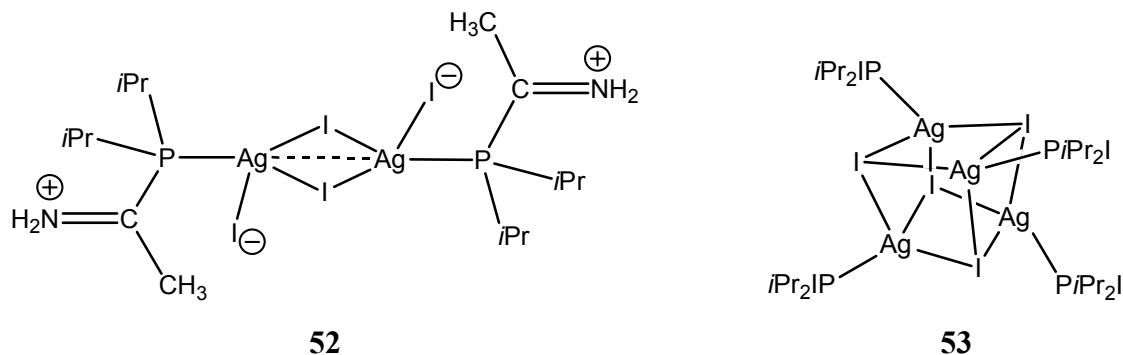


Die Bildung eines schwerlöslichen Niederschlags, der mit Hilfe der Massenspektrometrie die Bildung des Fragmentes $[(i\text{Pr}_2\text{PSe})_2\text{Ag}]^+$ anzeigt, machte die Strukturbestimmung der Produkte unmöglich.

Dagegen wurden bei den Umsetzungen von Silber(I)-Salzen mit Diisopropyliodophosphan ($i\text{Pr}_2\text{PI}$) in Abhängigkeit vom Lösungsmittel verschiedene Produkte erhalten.

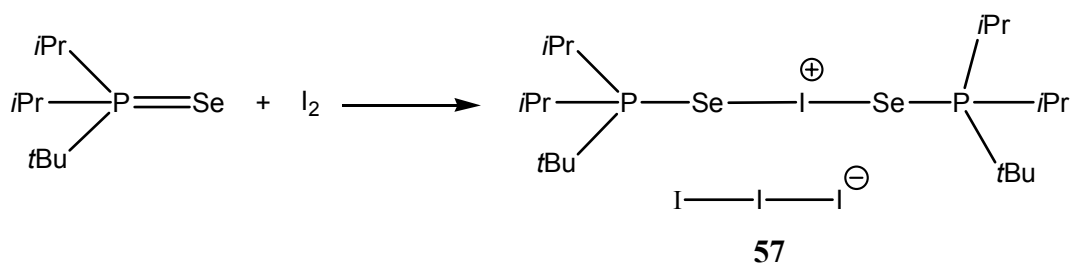


Im Fall von Acetonitril als Lösungsmittel wurde ein Silber(I)-Komplex mit einer dimeren zwitterionischen Struktur isoliert, der eine Ketoimino-Gruppe am Phosphoratom statt ein Iodatomen hat. Die Umsetzung von Diisopropyliodophosphan ($i\text{Pr}_2\text{PI}$) mit Silber(I)iodid in Dichlormethan führt zur Bildung des gewünschten 1:1-Komplexes. Dieser Komplex kristallisiert als Tetramer mit einem Ag_4I_4 -Kern, der eine große Verzerrung und sehr kurze Ag-Ag-Abstände aufweist.



VI. Umsetzung von *tert*-Butyldiisopropylphosphanselenid mit Iod

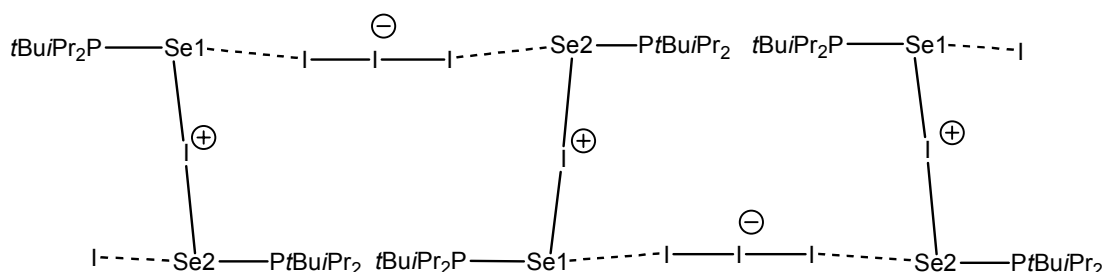
Die Reaktion von *tert*-Butyldiisopropylphosphanselenid mit Iod führt zu der stabilen, isolierbaren 1:1-Verbindung $t\text{Bu}i\text{Pr}_2\text{PSeI}_2$ (**57**) (s. Schema 3.1). Für **57** konnte im Einkristall eine *ionische* Struktur aus Kationen der Form $[\text{Se}(\text{R})-\text{I}-\text{Se}(\text{R})]^+$ und I_3^- -Gegenionen belegt werden.



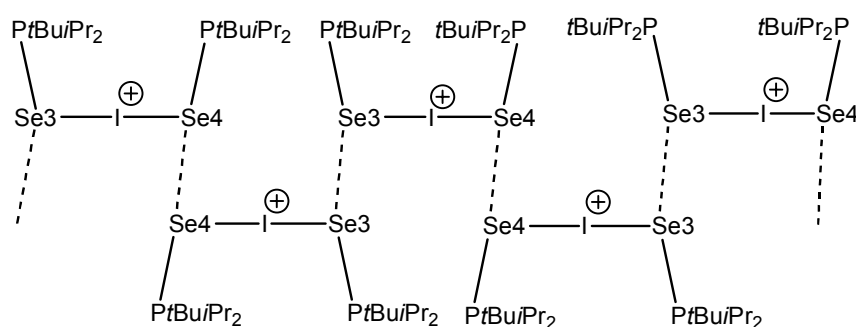
Das Produkt **57** kann durch ^{31}P -NMR- und ^{77}Se -NMR-Spektroskopie charakterisiert werden. Die $J_{(\text{P-Se})}$ -Kopplungskonstante ist in beiden Spektren sichtbar und deutet auf eine recht stabile P-Se-Bindung hin. Erstaunlich ist dabei die sehr große Verschiebungsdifferenz im Vergleich zum Ausgangsmaterial $t\text{Bu}i\text{Pr}_2\text{PSe}$ (**56**) $\Delta\delta^{77}\text{Se}$ von ca. 400 ppm.

In der Elementarzelle von **57** sind zwei asymmetrische Einheiten zu beobachten, die über verschiedene $\text{Se}\cdots\text{Se}$ - oder $\text{Se}\cdots\text{I}$ -Wechselwirkungen in der Kristallpackung Ketten bilden.

In der ersten Formeleinheit befinden sich die Phosphangruppen in *trans*-Orientierung zur Se-I-Se-Ebene. Die Se-Atome sind in der Lage, weitere Kontakte zu den terminalen Iodatomen der Triiodid-Gegenion zu etablieren, so daß insgesamt in der Kristallpackung Ketten mit alternativer Kation-Anion-Besetzung vorzufinden sind.

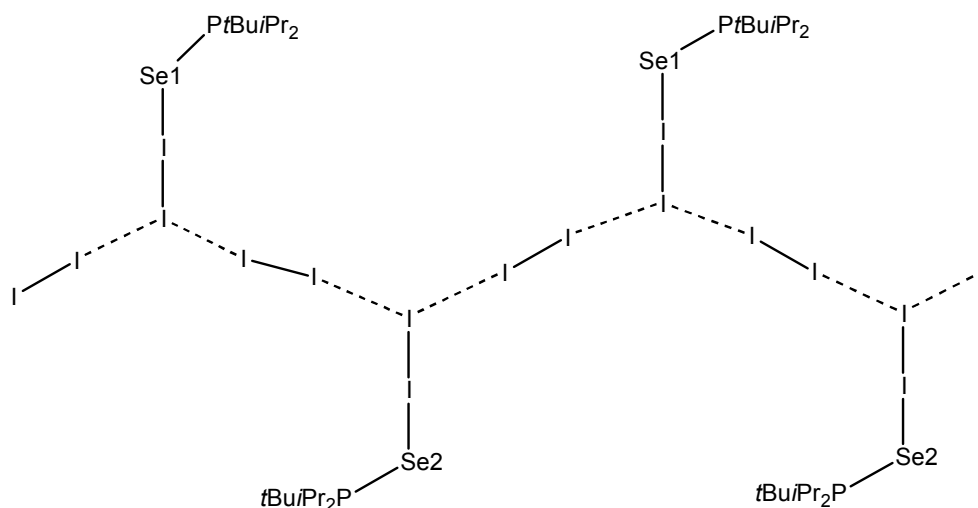


Das zweite Formeleinheit zeigt die Phosphangruppen in einer *cis*-Orientierung zur entsprechenden Se-I-Se-Ebene. Die cisoide Konformation der Phosphangruppen kann durch die gebildeten Se...Se-Wechselwirkungen begründet werden, die Ketten mit alternativer Kation-Kation-Besetzung aufweisen.

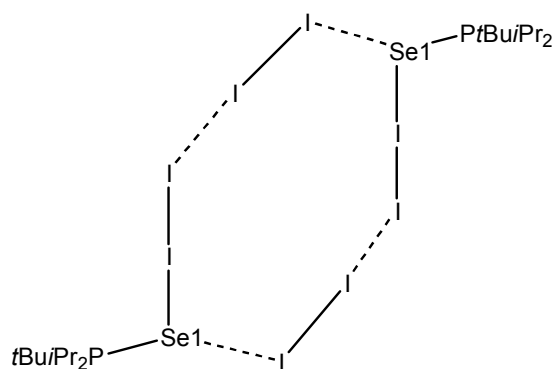


Die Umsetzung von $t\text{BuIPr}_2\text{PSe}$ mit fünffachem Iodüberschuß führt zur Bildung einer stabilen und charakterisierbaren Verbindung mit der Summenformel $t\text{BuIPr}_2\text{PSeI}_4$. In der Festkörperstruktur weist die Verbindung **58** in der asymmetrischen Einheit zwei $[t\text{BuIPr}_2\text{PSe-I-I}]$ -Moleküle auf, die über zwei I_2 -Moleküle miteinander verbunden sind.

Die $t\text{Bu}_2\text{Pr}_2\text{PSeI}$ -I Einheiten zeigen im Vergleich zu den $t\text{Bu}_3\text{PSeI}$ -I Einheiten ^[42] eine deutliche Verzerrung. Diese Moleküle weisen unsymmetrische 3z-4e-Systeme auf, die aus Se-I-I-Einheiten gebildet sind und könnten alternativ auch als Ionen-Paare $t\text{Bu}_2\text{Pr}_2\text{PSeI}^+ \cdots \text{I}^-$ betrachtet werden, die über sehr starke Wechselwirkungen verbunden sind.



Die μ_3 -überbrückende Rolle des I zwischen dem Iodat und den beiden Iodmolekülen ist gut im Packungsbild der Verbindung **58** zu beobachten, in dem polymere Zickzackketten gebildet werden. Neben den I...I-Wechselwirkungen sind auch zwischen den polymeren Zickzackketten Se...I-Wechselwirkungen zu beobachten. Diese Weich-Weich-Wechselwirkungen führen zur Bildung von Dimeren $[\cdots\text{Se}(\text{PtBuIPr}_2)\text{-I-I}\cdots\text{I-I}\cdots]_2$ mit Inversionszentren.



5 Experimenteller Teil

Experimentelle Bedingungen

Soweit erforderlich, wurden alle Arbeiten unter Ausschluss von Feuchtigkeit und (Luft-) Sauerstoff mittels SCHLENK-Technik durchgeführt. Als Schutzgas wurde Stickstoff verwendet, wobei dieser über Diphosphorpentaoxid-/Silicagel- (SICAPENT, E. MERCK, Darmstadt) und BTS-Kupferkatalysator-Kolonnen (BASF, Ludwigshafen; bei $T = 120^{\circ}\text{C}$) nachgetrocknet bzw. -gereinigt wurde. Die eingesetzten Glasapparaturen wurden vor dem Gebrauch im Hochvakuum (0.01-0.1 mbar) ausgeheizt und danach mit dem Schutzgas belüftet. Die verwendeten Lösungsmittel wurden mit geeigneten Trocknungsmitteln unter Rückfluss behandelt, in Stickstoffatmosphäre destilliert und aufbewahrt.

Schmelzpunktbestimmungen

Zur Bestimmung der Schmelz- und Zersetzungspunkte wurden die festen Verbindungen in Glaskapillaren eingebracht und auf dem Gerätetyp 535 der Firma Büchi vermessen.

Elementaranalysen

Die Elementaranalysen wurden am Institut für Analytische und Anorganische Chemie und am Institut für Pharmazeutische Chemie der Technischen Universität Braunschweig durchgeführt.

RAMAN-Spektroskopie

Die RAMAN-Schwingungsspektren (Auflösung 2 cm^{-1}) wurden auf einem Bruker RFS100 FT-Raman Spektrometer am Dipartimento di Chimica Inorganica ed Analitica, Cagliari, Italien, aufgenommen (InGaAs-Detektor, bei RT). Als Strahlungsquelle diente ein Neodym-YAG-Laser ($\nu = 1064\text{ nm}$, 50-100 mW) mit 180° Streuungsgeometrie.

Massenspektrometrie

Die Massenspektren wurden in der Abteilung für Massenspektrometrie der Chemischen Institute der Technischen Universität Braunschweig auf Geräten der Firma Finnigan (MAT

8430 und MAT 45515) aufgenommen. Die Messungen erfolgten als EI- (Elektronenstoßionisation) FAB-MS-Experimente (*fast atom bombardament*). Als Matrix für die FAB-MS-Untersuchungen fungierte NBA (Nitrobenzylalkohol). Die Signalintensitäten sind in % auf den Basispeak(100%) wiedergegeben.

NMR-Spektroskopie

Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte in NMR-Labor der Chemischen Institute und am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig. Es wurden sowohl die AC-200- und DPX-200-Spektrometer (^1H : 200.1 MHz; ^{13}C : 50.3 MHz; ^{31}P : 81.0 MHz; ^{77}Se : 38.2 MHz; ^{125}Te : 63,1) als auch die AM-400- und DRX-400-Spektrometer (^1H : 400.1 MHz; ^{13}C : 100.6 MHz; ^{31}P : 162.0 MHz; ^{77}Se : 76.4 MHz; ^{125}Te : 126.2 MHz) der Firma Bruker benutzt.

Als deuterierte Lösungsmittel wurden CD_3CN , CDCl_3 , CD_2Cl_2 und C_6D_6 verwendet. Reaktionslösungen wurden mit C_6D_6 -Kapillaren vermessen. Alle Messungen wurden bei einer Temperatur von 20 °C durchgeführt.

Die Signale der Lösungsmittel dienen in vielen Fällen als interne Standards, die auf Tetramethylsilan (TMS) für ^1H - und ^{13}C - NMR-Spektren umgerechnet wurde. Teilweise diente Tetramethylsilan (TMS) auch als realer interner Standard in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren. Für ^{31}P - ^{77}Se - und ^{125}Te -NMR-Spektren wurde ein externer Standard verwendet (^{31}P : 85%ige H_3PO_4 ; ^{77}Se : $(\text{CH}_3)_2\text{Se}$; ^{125}Te : $(\text{CH}_3)_2\text{Te}$ und als Substitution Standard Ph_2Te_2 ($\delta = 422$ ppm)). Alle Messungen wurden bei einer Temperatur von 20 °C durchgeführt. Wenn nicht anders angegeben, wurden alle Heterokernmessungen (^{13}C , ^{31}P , ^{77}Se , ^{125}Te) ^1H -entkoppelt aufgenommen.

Die chemische Verschiebung ist in ppm angegeben, wobei Hochfeldverschiebungen im Vergleich zum verwendeten Standard mit einem negativen Vorzeichen und Tieffeldverschiebungen mit einem positiven Vorzeichen versehen werden. Von den Kopplungskonstanten werden nur die Beträge, jeweils in Hz, angegeben.

Röntgenstrukturanalysen

Die Röntgenstrukturen wurden unter Leitung von Prof. Dr. P.G. Jones eigenhändig auf einem SMART 1000-CCD-Flächenzähler, ausgestattet mit einem LT-3-Tiefteperaturaufsatz, bei -140°C mit MoK_α -Strahlung der Wellenlänge 0.71073 Å

bestimmt. Dazu wurden die Kristalle in Inertöl auf einem Glasfaden montiert und in den Kaltgasstrom gebracht. Für alle Strukturen wurden, soweit nicht anderes angegeben, die Absorptionskorrekturen mit SADABS durchgeführt und nach der Lösung per *full-matrix-least-squares*-Verfahren gegen F^2 verfeinert. Die Lösung und Verfeinerung der Strukturdaten wurden mit den Programmen SHELXS-97 und SHELXL-97 (Prof. G. M. Sheldrick, Universität Göttingen) durchgeführt.

Die Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop, die Wasserstoffatome isotrop verfeinert. Zur Berechnung der Wasserstoffatomlagen wurden idealisierte starre Gruppen (CH₃-Gruppen) oder ein Reitermodell mit idealisierten Auslenkungsparametern benutzt.

Kommerziell erhältliche Chemikalien

Silberchlorid, Silberbromid, Silberiodid, Silberhexafluoroantimonat, Kupferchlorid, Kupferbromid, Kupferiodid, Natriumiodid, Salzsäure, Isopropylchlorid, *tert*-Butylchlorid, Trichlorphosphan, Magnesium-Späne, Schwefel, Selen, Tellur.

Folgende Chemikalien wurden freundlicherweise von anderen Arbeitskreisen zur Verfügung gestellt:

Silberdimesylamid – E. Zerbe, AK Prof. P. G. Jones.

Entsorgung

Die Entsorgung wurde immer in gut funktionierenden Abzügen, mit Schutzbekleidung und der notwendigen Vorsicht und Sorgfalt durchgeführt. Für bekannte Chemikalien sind die angegebenen Gefahrenhinweise (R-Sätze) und die Sicherheitsratschläge (S-Sätze) beachtet worden. Neue Verbindungen sind wie Substanzen mit höchster Toxizität behandelt worden. Die Phosphane wurden vorsichtig mit verdünnter Wasserstoffperoxid-Lösung oxidiert und so in stabilere und weniger giftige Phosphanoxide überführt.

Lösungsmittelabfälle wurden, wenn sie nicht destillativ gereinigt oder getrennt werden konnten, in gekennzeichneten Sammelbehältern der Entsorgung zugeführt.

Aus der Lösungsmitteltrocknung erhaltene Alkalimetallrückstände wurden zuerst mit Isopropanol vorsichtig in die Alkoholate überführt und anschließend unter Kühlung neutralisiert.

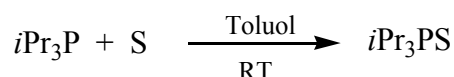
Schwermetallhaltige Verbindungen wurden mit Königswasser oxidiert. Die entstandenen Lösungen wurden neutralisiert, in schwer lösliche Sulfide oder Oxide überführt und danach den Feststoffabfällen zugefügt.

5.1 Ausgangs- und bekannte Verbindungen

Folgende Verbindungen wurden entsprechend den Literaturangaben synthetisiert: Diisopropylchlorphosphan^[142], Diisopropyliodophosphan^[143], Di-*tert*-butylchlorphosphan^[142], Triisopropylphosphan^[144], *tert*-Butyldiisopropylphosphan^[127], Di-*tert*-butylisopropylphosphan^[77], Di-*tert*-butyltrimethylsilylphosphan^[145], *tert*-Butyldiisopropylphosphantellurid^[77].

5.1.1 Darstellung von Triisopropylphosphansulfid (1)

Triisopropylphosphansulfid (**1**) wurde gemäß Literaturvorschrift dargestellt^[89, 146]



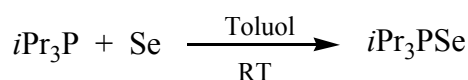
¹H-NMR (CD₃CN): $\delta = 2.12$ ppm (d, sept), ³J(H, H) = 7.1 Hz, ²J(H, P) = 10.1 Hz, CH(CH₃)₂; $\delta = 1.17$ ppm (dd), ³J(H, H) = 7.1 Hz, ³J(H, P) = 15.8 Hz, CH(CH₃)₂;

¹³C-NMR (CD₃CN): $\delta = 27.86$ ppm (d), ¹J(C, P) = 45.7 Hz, CH(CH₃)₂; $\delta = 17.77$ ppm (d), ²J(C, P) = 2.4 Hz, CH(CH₃)₂;

³¹P-NMR (CD₃CN): $\delta = 74.1$ ppm (s).

5.1.2 Darstellung von Triisopropylphosphanselenid (16)

Triisopropylphosphanselenid (**1**) wurde gemäß Literaturvorschrift dargestellt^[147].



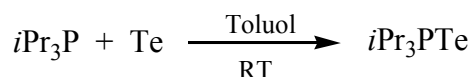
³¹P-NMR (CD₃CN): $\delta = 72.2$ ppm (s), ¹J(P, Se) = 668.3 Hz;

³¹P-NMR (CD₂Cl₂): $\delta = 70.6$ ppm (s), ¹J(P, Se) = 691.9 Hz;

⁷⁷Se-NMR (CD₃CN): $\delta = -484.5$ (d), ¹J(Se, P) = 668.7 Hz;

⁷⁷Se-NMR (CD₂Cl₂): $\delta = -481.5$ (d), ¹J(Se, P) = 692.8 Hz.

5.1.3 Darstellung von Triisopropylphosphantellurid (30) ^[77]



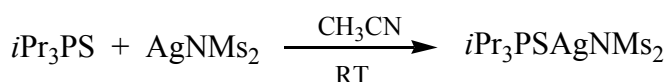
³¹P-NMR (CD₃CN): $\delta = 44.4$ ppm (s), $^1\text{J}(\text{P}, \text{Te}) = 1674$ Hz;

⁷⁷Te-NMR (CD₃CN): $\delta = -1000.8$ (d), $^1\text{J}(\text{Te}, \text{P}) = 1674.2$ Hz.

5.2 Eigene Umsetzungen und Synthesen

5.2.1 Umsetzungen von Phosphanchalkogeniden mit Silberdimesylamid

5.2.1.1 Darstellung von Triisopropylphosphansulfid-silberdimesylamid (3)



Im einem Schlenkrohr werden 0.33 g (1.7 mmol) Triisopropylphosphansulfid und 0.48 g (1.7 mmol) Silber(I)dimesylamid vorgelegt und bei RT mit 10 ml Toluol versetzt. Nach 20 h Rühren bei RT wird die Lösung über eine Umkehrfritte filtriert und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Man erhält Triisopropylphosphansulfid-silber(I)dimesylamid als weißbräunlichen Feststoff. Per Evaporationsmethode aus Acetonitril konnten Einkristalle von Triisopropylphosphansulfid-silberdimesylamid isoliert werden.

Ausbeute: 0.56 g (70%), (1.01 mmol);

EA: C₁₁H₂₇AgNO₄PS₃, M = 472.38 g/mol, gefunden: %C 28.32, %H 5.84, %N 3.28; berechnet: %C 27.97, %H 5.76, %N 2.97;

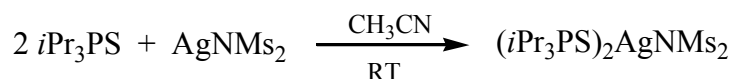
MS (FAB/NBA): m/z, poz. (%) = 493[{(iPr₃PS)₂Ag}⁺, 85], 299[(iPr₃PSAg)⁺, 100];

¹H-NMR (CD₃CN): $\delta = 2.94$ ppm (s), SCH₃; $\delta = 2.49$ ppm (d, sept), $^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 7.1$ Hz, $^2\text{J}(\text{H}, \text{P}) = 10.0$ Hz, CH(CH₃)₂; $\delta = 1.30$ ppm (d, d), $^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 7.1$ Hz, $^3\text{J}(\text{H}, \text{P}) = 16.7$ Hz, CH(CH₃)₂;

¹³C-NMR (CD₃CN): $\delta = 42.55$ ppm (s), SCH₃; $\delta = 27.87$ ppm (d), $^1\text{J}(\text{C}, \text{P}) = 42.9$ Hz, CH(CH₃)₂; $\delta = 17.62$ ppm (d), $^2\text{J}(\text{C}, \text{P}) = 2.7$ Hz, CH(CH₃)₂;

³¹P-NMR (CD₃CN): $\delta = 78.35$ ppm (s).

5.2.1.2 Darstellung von Bis-(triisopropylphosphansulfid)-silberdimesylamid (5)



Im einem Schlenkrohr werden 0,5 g (2,6 mmol) Triisopropylphosphansulfid und 0,36 g (1,3 mmol) Silber(I)dimesylamid vorgelegt und bei RT mit 10 ml Acetonitril versetzt. Nach 20 h Rühren bei RT wird die Lösung über eine Umkehrfritte filtriert und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Man erhält Bis-(triisopropylphosphansulfid)-silber(I)dimesylamid als öliges Produkt. Diffusionskristallisation mit Acetonitril/Pentan bei -15 °C ergibt wenige farblose Einkristalle von Bis-(triisopropylphosphansulfid)-silberdimesylamid.

Ausbeute: 0.69 g (80.20 %), (1.03 mmol);

EA: $\text{C}_{20}\text{H}_{48}\text{AgNO}_4\text{P}_2\text{S}_4$, $M = 664.66 \text{ g/mol}$, gefunden: %C 36.02, %H 7.13; berechnet: %C 36.14, %H 7.28;

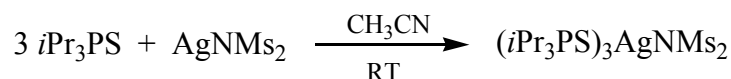
MS (FAB/NBA): m/z , poz. (%) = 491[$\{(\text{iPr}_3\text{PS})_2\text{Ag}\}^+$, 100], 299[$(\text{iPr}_3\text{PSAg})^+$, 82];

^1H -NMR (CD_3CN): $\delta = 2.99 \text{ ppm}$ (s), SCH_3 ; $\delta = 2.49 \text{ ppm}$ (d,sept), $^3\text{J}(\text{H,H}) = 7.1 \text{ Hz}$, $^2\text{J}(\text{H,P}) = 10.0 \text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$; $\delta = 1.29 \text{ ppm}$ (d,d), $^3\text{J}(\text{H,H}) = 7.1 \text{ Hz}$, $^3\text{J}(\text{H,P}) = 16.5 \text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$;

^{13}C -NMR (CD_3CN): $\delta = 42.88 \text{ ppm}$ (s), SCH_3 ; $\delta = 27.85 \text{ ppm}$ (d), $^1\text{J}(\text{C,P}) = 43.3 \text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$; $\delta = 17.62 \text{ ppm}$ (d), $^2\text{J}(\text{C,P}) = 2.7 \text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$;

^{31}P -NMR (CD_3CN): $\delta = 76.46 \text{ ppm}$ (s), $^1\text{J}(\text{P,C}) = 43.3 \text{ Hz}$.

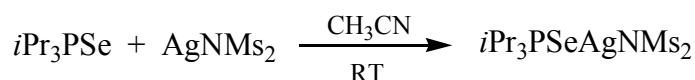
5.2.1.3 Darstellung von Tris-(triisopropylphosphansulfid)-silberdimesylamid (8)



Im einem Schlenkrohr werden 0,75 g (3,9 mmol) Triisopropylphosphansulfid und 0,36 g (1,3 mmol) Silber(I)dimesylamid vorgelegt und bei RT mit 10 ml Acetonitril versetzt. Nach 20 h Rühren bei RT wird die Lösung über eine Umkehrfritte filtriert und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Man erhält Tris-(Triisopropylphosphansulfid)-silber(I)dimesylamid als öliges Produkt.

- Ausbeute: 0.95 g (85.5 %), (1.1 mmol);
- EA: $C_{29}H_{69}AgNO_4P_3S_5$, $M = 856.96$ g/mol, gefunden: %C 39.74, %H 7.92, %N 1.91, %S 20.36; berechnet: %C 40.69, %H 8.13, %N 1.64, %S 18.69;
- MS (FAB/NBA): m/z , poz. (%) = 493[$\{(iPr_3PS)_2Ag\}^+$, 100], 299[$(iPr_3PSAg)^+$, 84];
- 1H -NMR (CD_3CN): $\delta = 2.93$ ppm (s), SCH_3 ; $\delta = 2.43$ ppm (d,sept), $^3J(H,H) = 7.1$ Hz, $^2J(H,P) = 10.3$ Hz, $CH(CH_3)_2$; $\delta = 1.26$ ppm (d,d), $^3J(H,H) = 7.1$ Hz, $^3J(H,P) = 16.2$ Hz, $CH(CH_3)_2$;
- ^{13}C -NMR (CD_3CN): $\delta = 42.79$ ppm (s), SCH_3 ; $\delta = 27.51$ ppm (d), $^1J(C,P) = 44.1$ Hz, $CH(CH_3)_2$; $\delta = 17.57$ ppm (d), $^2J(C,P) = 2.6$ Hz, $CH(CH_3)_2$;
- ^{31}P -NMR (CD_3CN): $\delta = 75.45$ ppm (s), $^1J(P,C) = 43.8$ Hz.

5.2.1.4 Darstellung von Triisopropylphosphanselenid-silberdimesylamid (17)



Im einem Schlenkrohr werden 0.86 g (3.57 mmol) Triisopropylphosphanselenid und 1 g (3.57 mmol) Silber(I)dimesylamid vorgelegt und bei RT mit 10 ml Acetonitril versetzt. Nach 20 h Rühren bei RT fällt ein weißer Feststoff aus, der über eine Umkehrfritte abgetrennt, mit n-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Man erhält Triisopropylphosphansulfid-silber(I)dimesylamid als weißen Feststoff, der nicht in Toluol, wohl aber in Acetonitril löslich ist. Per Evaporationsmethode aus Acetonitril konnten Einkristalle von Triisopropylphosphanselenid-silberdimesylamid isoliert werden.

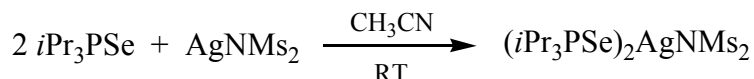
- Ausbeute: 1.50 g (80.9%), (2.88 mmol); Zp.: 175-177°C;
- EA: $C_{11}H_{27}AgNO_4PS_2Se$, $M = 519.27$ g/mol, gefunden: %C 25.33, %H 5.12, %N 2.80; berechnet: %C 25.44, %H 5.24, %N 2.70;
- MS (FAB/NBA): m/z , poz. (%) = 868[$\{(iPr_3PS)_3(CH_3CN)Ag\}^+$, 9], 628[$\{(iPr_3PS)_2(CH_3CN)Ag\}^+$, 18], 587[$\{(iPr_3PS)_2Ag\}^+$, 64]; 347[$(iPr_3PSAg)^+$, 100];
- 1H -NMR (CD_3CN): $\delta = 2.95$ ppm (s), SCH_3 ; $\delta = 2.57$ ppm (d,sept), $^3J(H,H) = 7.1$ Hz, $^2J(H,P) = 9.7$ Hz, $CH(CH_3)_2$; $\delta = 1.33$ ppm (d,d), $^3J(H,H) = 7.1$ Hz, $^3J(H,P) = 17.1$ Hz, $CH(CH_3)_2$;

^{13}C -NMR (CD_3CN): $\delta = 42.57$ ppm (s), SCH_3 ; $\delta = 27.73$ ppm (d), $^1\text{J}(\text{C},\text{P}) = 35.8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$; $\delta = 18.34$ ppm (d), $^2\text{J}(\text{C},\text{P}) = 2.9$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$;

^{31}P -NMR (CD_3CN): $\delta = 74.9$ ppm (s), $^1\text{J}(\text{P},\text{Se}) = 561.5$ Hz;

^{77}Se -NMR (CD_3CN): $\delta = -492.5$ ppm (d), $^1\text{J}(\text{Se},\text{P}) = 561.4$ Hz.

5.2.1.5 Darstellung von Bis-(triisopropylphosphanselenid)-silberdimesylamid (19)



Im einem Schlenkrohr werden 0.85 g (3.55 mmol) Triisopropylphosphanselenid und 0.5 g (1.78 mmol) Silber(I)dimesylamid vorgelegt und bei RT mit 10 ml Acetonitril versetzt. Nach 20 h Rühren bei RT wird die Lösung über eine Umkehrfritte filtriert und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Man erhält Bis(triisopropylphosphansulfid)-silber(I)dimesylamid als leicht rosa gefärbten Feststoff.

Ausbeute: 0.98 g (72.9%), (1.29 mmol); Zp.: 70-72°C;

EA: $\text{C}_{20}\text{H}_{48}\text{AgNO}_4\text{P}_2\text{S}_2\text{Se}_2$, $M = 758.47$ g/mol, gefunden: %C 31.98, %H 6.41, %N 1.82, %S 8.50; berechnet: %C 31.67, %H 6.38, %N 1.85, %S 8.46;

MS (FAB/NBA): m/z, poz. (%) = 587[$\{(\text{iPr}_3\text{PSe})_2\text{Ag}\}^+$, 100], 347[$(\text{iPr}_3\text{PSeAg})^+$, 64].

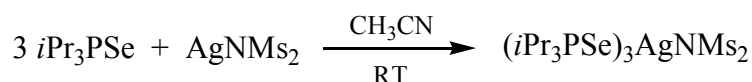
^1H -NMR (CD_3CN): $\delta = 2.85$ ppm (s), SCH_3 ; $\delta = 2.53$ ppm (d,sept), $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 7.1$ Hz, $^2\text{J}(\text{H},\text{P}) = 10.8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$; $\delta = 1.29$ ppm (d,d), $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 7.1$ Hz, $^3\text{J}(\text{H},\text{P}) = 16.9$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$;

^{13}C -NMR (CD_3CN): $\delta = 42.64$ ppm (s), SCH_3 ; $\delta = 27.63$ ppm (d), $^1\text{J}(\text{C},\text{P}) = 36.4$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$; $\delta = 18.34$ ppm (d), $^2\text{J}(\text{C},\text{P}) = 2.8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$;

^{31}P -NMR (CD_3CN): $\delta = 73.7$ ppm (s), $^1\text{J}(\text{P},\text{Se}) = 590.0$ Hz;

^{77}Se -NMR (CD_3CN): $\delta = -470.1$ ppm (d), $^1\text{J}(\text{Se},\text{P}) = 589.9$ Hz.

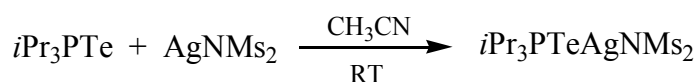
5.2.1.6 Darstellung von Tris-(triisopropylphosphanselenid)-silberdimesylamid (21)



Im einem Schlenkrohr werden 1 g (4.18 mmol) Triisopropylphosphanselenid und 0.39 g (1.39 mmol) Silber(I)dimesylamid vorgelegt und bei RT mit 10 ml Acetonitril versetzt. Nach 20 h Rühren bei RT wird die Lösung über eine Umkehrfritte filtriert und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Man erhält Tris(triisopropylphosphansulfid)-silber(I)dimesylamid als weißen Feststoff. Per Evaporationsmethode aus Acetonitril konnten Einkristalle von Triisopropylphosphanselenid-silberdimesylamid isoliert werden.

- Ausbeute: 1.0 g (72%), (1mmol); Zp.: 80-82°C;
- EA: $C_{29}H_{69}AgNO_4P_3S_2Se_3$, $M = 997.63$ g/mol, gefunden: %C 35.35, %H 6.84, %N 1.39, %S 6.56; berechnet: %C 34.91, %H 6.77, %N 1.40, %S 6.43;
- MS (FAB/NBA): m/z , poz. (%) = 866 [$\{(iPr_3PSe)_3(CH_3CN)Ag\}^+$, 0.8], 587 [$\{(iPr_3PSe)_2Ag\}^+$, 100]; 347 [$(iPr_3PSeAg)^+$, 48];
- 1H -NMR (CD_3CN): $\delta = 2.80$ ppm (s), SCH_3 ; $\delta = 2.50$ ppm (d,sept), $^3J(H,H) = 7.1$ Hz, $^2J(H,P) = 10.1$ Hz, $CH(CH_3)_2$; $\delta = 1.28$ ppm (d,d), $^3J(H,H) = 7.1$ Hz, $^3J(H,P) = 16.8$ Hz, $CH(CH_3)_2$;
- ^{13}C -NMR (CD_3CN): $\delta = 42.63$ ppm (s), SCH_3 ; $\delta = 27.57$ ppm (d), $^1J(C,P) = 37.0$ Hz, $CH(CH_3)_2$; $\delta = 18.34$ ppm (d), $^2J(C,P) = 2.4$ Hz, $CH(CH_3)_2$;
- ^{31}P -NMR (CD_3CN): $\delta = 72.9$ ppm (s), $^1J(P,Se) = 613.8$ Hz;
- ^{77}Se -NMR (CD_3CN): $\delta = -464.9$ ppm (d), $^1J(Se,P) = 612.1$ Hz.

5.2.1.7 Darstellung von Triisopropylphosphantellurid-silberdimesylamid (31)



Im einem Schlenkrohr werden 0.58 g (2 mmol) Triisopropylphosphantellurid und 0.56 g (2 mmol) Silber(I)dimesylamid vorgelegt und bei RT mit 10 ml Acetonitril versetzt. Sofort fällt ein schwarzer Feststoff aus. Nach 20 h Rühren bei RT wird der schwarze Feststoff über eine Umkehrfritte abgetrennt und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Man erhält ein gelbes Öl, das durch Diffusionskristallisation mit Diethylether bei -20 °C dimeres Triisopropylphosphan-tellurid-silber(I)dimesylamid als grüne Einkristalle ergibt.

Ausbeute: 0.9 g (60.4%), (1.67 mmol);

MS (FAB/NBA): m/z, poz. (%) = 962 [$\{(i\text{Pr}_3\text{PTe})_2\text{Ag}_2\text{NMs}_2\}^+$, 15], 683 [$\{(i\text{Pr}_3\text{PTe})_2\text{Ag}\}^+$, 88], 557 [$\{(i\text{Pr}_3\text{PTe})(i\text{Pr}_3\text{P})\text{Ag}\}^+$, 62], 397 [$\{(i\text{Pr}_3\text{PTe})\text{Ag}\}^+$, 60]; 267 [$(i\text{Pr}_3\text{P})\text{Ag}\}^+$, 100];

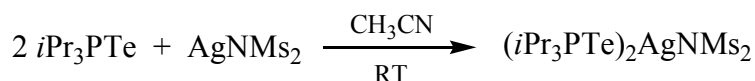
^1H -NMR (CD_3CN): δ = 2.84 ppm (s), SCH_3 ; δ = 2.57 ppm (d, sept), $^3\text{J}(\text{H}, \text{H})$ = 7.1 Hz, $^2\text{J}(\text{H}, \text{P})$ = 9.9 Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$; δ = 1.23 ppm (d, d), $^3\text{J}(\text{H}, \text{H})$ = 7.1 Hz, $^3\text{J}(\text{H}, \text{P})$ = 17.4 Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$;

^{13}C -NMR (CD_3CN): δ = 43.02 ppm (s), SCH_3 ; δ = 27.73 ppm (d), $^1\text{J}(\text{C}, \text{P})$ = 28.01 Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$; δ = 19.79 ppm (d), $^2\text{J}(\text{C}, \text{P})$ = 2.8 Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$;

^{31}P -NMR (CD_3CN): δ = 48.21 ppm (s), $^1\text{J}(\text{P}, ^{125}\text{Te})$ = 1418.6 Hz, $^1\text{J}(\text{P}, ^{123}\text{Te})$ = 1176.5 Hz, $^1\text{J}(\text{P}, \text{C})$ = 27.95 Hz;

^{125}Te -NMR (CD_3CN): δ = -859.18 ppm (d, breit), $^1\text{J}(\text{Te}, \text{P})$ = 1509.5 Hz.

5.2.1.8 Darstellung von Bis-(triisopropylphosphantellurid)-silberdimesylamid (33)



Im einem Schlenkrohr werden 0.29 g (1 mmol) Triisopropylphosphantellurid und 0.14 g (0.5 mmol) Silber(I)dimesylamid vorgelegt und bei RT mit 10 ml Acetonitril versetzt. Sofort fällt ein schwarzer Feststoff aus. Nach 20 h Rühren bei RT wird der schwarze Feststoff über eine Umkehrfritte abgetrennt und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Man erhält ein gelbes Öl, das durch Diffusionskristallisation mit Diethylether bei -20 °C dimeres Bis(triisopropylphosphantellurid)-silber(I)dimesylamid als gelbe Einkristalle ergibt.

Ausbeute: 0.82 g (81.1%), (1.12 mmol);

MS (FAB/NBA): m/z, poz. (%) = 683 [$\{(i\text{Pr}_3\text{PTe})_2\text{Ag}\}^+$, 100], 557 [$\{(i\text{Pr}_3\text{PTe})(i\text{Pr}_3\text{P})\text{Ag}\}^+$, 30], 397 [$\{(i\text{Pr}_3\text{PTe})\text{Ag}\}^+$, 42]; 267 [$(i\text{Pr}_3\text{P})\text{Ag}\}^+$, 40].

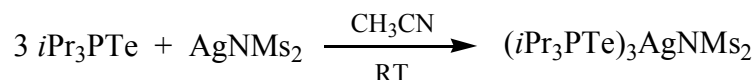
^1H -NMR (CD_3CN): δ = 2.75 ppm (s), SCH_3 ; δ = 2.3-2.5 ppm (m, breit), $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$; δ = 1.23 ppm (d, d), $^3\text{J}(\text{H}, \text{H})$ = 7.1 Hz, $^3\text{J}(\text{H}, \text{P})$ = 17.3 Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$;

^{13}C -NMR (CD_3CN): δ = 42.67 ppm (s), SCH_3 ; δ = 27.20 ppm (d), $^1\text{J}(\text{C}, \text{P})$ = 28.30 Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$; δ = 19.74 ppm (d), $^2\text{J}(\text{C}, \text{P})$ = 1.9 Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$;

^{31}P -NMR (CD_3CN): $\delta = 47.33$ ppm (s), $^1\text{J}(\text{P},^{125}\text{Te}) = 1448.7$ Hz, $^1\text{J}(\text{P},^{123}\text{Te}) = 1176.5$ Hz, $^1\text{J}(\text{P},\text{C}) = 27.10$ Hz;

^{125}Te -NMR (CD_3CN): $\delta = -860.74$ ppm (d), $^1\text{J}(\text{Te},\text{P}) = 1451.9$ Hz.

5.2.1.9 Darstellung von Tris-(triisopropylphosphantellurid)-silberdimesylamid (35)



Im einem Schlenkrohr werden 0.87 g (3 mmol) Triisopropylphosphantellurid und 0.28 g (1 mmol) Silber(I)dimesylamid vorgelegt und bei RT mit 10 ml Acetonitril versetzt. Sofort fällt ein schwarzer Feststoff aus. Nach 20 h Rühren bei RT wird der schwarze Feststoff über eine Umkehrfritte abgetrennt und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Man erhält als gelben Feststoff Tris(triisopropylphosphantellurid)-silber(I)dimesylamid, der durch Diffusions-kristallisation mit Acetonitril bei -20 °C Tris(triisopropylphosphantellurid)-silber(I)-dimesylamid gelbe Einkristalle ergibt.

Ausbeute: 0.87 g (82%), (0.76 mmol); Zp.: 89-90°C;

EA: $\text{C}_{29}\text{H}_{69}\text{AgNO}_4\text{P}_3\text{S}_2\text{Te}_3$, $M = 1143.58$ g/mol, gefunden: %C 31.38, %H 5.90, %N 1.25, %S 5.23; berechnet: %C 30.46, %H 6.08, %N 1.22, %S 5.61;

MS (FAB/NBA): m/z , poz. (%) = 685 [$\{(i\text{Pr}_3\text{PTe})_2\text{Ag}\}^+$, 100], 557 [$\{(i\text{Pr}_3\text{PTe})(i\text{Pr}_3\text{P})\text{Ag}\}^+$, 16], 397 [$\{(i\text{Pr}_3\text{PTe})\text{Ag}\}^+$, 40]; 267 [$(i\text{Pr}_3\text{PAg})^+$, 30].

^1H -NMR (CD_3CN): $\delta = 2.72$ ppm (s), SCH_3 ; $\delta = 2.41$ ppm (d,sept), $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$; $\delta = 1.20$ ppm (d,d), $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 7.1$ Hz, $^3\text{J}(\text{H},\text{P}) = 17.1$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$;

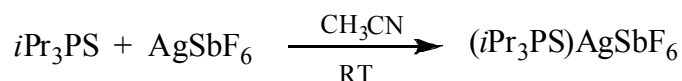
^{13}C -NMR (CD_3CN): $\delta = 42.62$ ppm (s), SCH_3 ; $\delta = 27.20$ ppm (d), $^1\text{J}(\text{C},\text{P}) = 28.10$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$; $\delta = 19.72$ ppm (d), $^2\text{J}(\text{C},\text{P}) = 1.9$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$;

^{31}P -NMR (CD_3CN): $\delta = 45.47$ ppm (s), $^1\text{J}(\text{P},^{125}\text{Te}) = 1498.6$ Hz, $^1\text{J}(\text{P},^{123}\text{Te}) = 1246.1$ Hz;

^{125}Te -NMR (CD_3CN): $\delta = -892.45$ ppm (d), $^1\text{J}(\text{Te},\text{P}) = 1501.7$ Hz.

5.2.2 Umsetzungen von Phosphanchalkogeniden mit Silberhexafluoroantimonat

5.2.2.1 Umsetzung von Triisopropylphosphansulfid mit Silberhexafluoroantimonat



Im einem Schlenkrohr werden 0.58 g (3.0 mmol) Triisopropylphosphansulfid und 1.03 g (3.0 mmol) Silber(I)hexafluoroantimonat vorgelegt und bei RT mit 10 ml Acetonitril versetzt. Nach 20 h Rühren bei RT wird die Lösung über eine Umkehrfritte filtriert und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Man erhält ein weißbräunlichen Feststoff.

Ausbeute: 1.04 g (64.7%), (1.94 mmol); Zp.: 151-152°C;

EA: $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{AgF}_6\text{PSbS}$, $M = 535.91 \text{ g/mol}$, gefunden: %C 24.37, %H 4.47; berechnet: %C 20.17, %H 3.95;

MS (FAB/NBA): m/z , poz. (%) = 493[$\{(i\text{Pr}_3\text{PS})_2\text{Ag}\}^+$, 100], 299[$(i\text{Pr}_3\text{PSAg})^+$, 88];

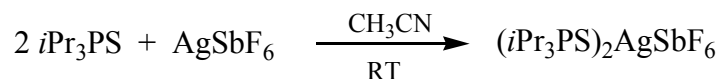
^1H -NMR (CD_3CN): $\delta = 2.45 \text{ ppm}$ (d, sept), $^3J(\text{H}, \text{H}) = 7.1 \text{ Hz}$, $^2J(\text{H}, \text{P}) = 11.3 \text{ Hz}$, $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$; $\delta = 1.32 \text{ ppm}$ (d, d), $^3J(\text{H}, \text{H}) = 7.1 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H}, \text{P}) = 16.7 \text{ Hz}$, $\text{CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$;

^{13}C -NMR (CD_3CN): $\delta = 27.93 \text{ ppm}$ (d), $^1J(\text{C}, \text{P}) = 42.7 \text{ Hz}$, $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$; $\delta = 17.65 \text{ ppm}$ (d), $^2J(\text{C}, \text{P}) = 2.8 \text{ Hz}$, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$;

^{19}F -NMR (CD_3CN): $\delta = -123.1 \text{ (m)}$, $^1J(\text{F}, 121\text{Sb}) = 1935.8 \text{ [6 Linien]}$, $^1J(\text{F}, 123\text{Sb}) = 1160.9 \text{ [8 Linien]}$;

^{31}P -NMR (CD_3CN): $\delta = 77.46 \text{ ppm (s)}$, $^1J(\text{P}, \text{C}) = 42.6 \text{ Hz}$.

5.2.2.2 Darstellung von Bis-(triisopropylphosphansulfid)-silberhexafluoroantimonat (6)

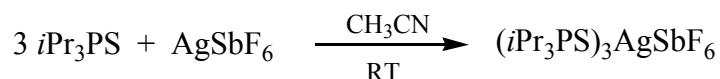


Im einem Schlenkrohr werden 0.66 g (3.4 mmol) Triisopropylphosphansulfid und 0.58 g (1.7 mmol) Silber(I)hexafluoroantimonat vorgelegt und bei RT mit 10 ml Toluol versetzt. Nach 20 h Rühren bei RT fällt ein weißer Feststoff auf, der über eine Umkehrfritte abgetrennt, mit n-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Man erhält

Bis(triisopropylphosphansulfid)-silber(I)hexafluoroantimonat als weiß Feststoff. Per Evaporationsmethode aus Acetonitril oder Dichlormethan konnten Einkristalle von Bis(triisopropylphosphansulfid)-silber(I)hexafluoroantimonat isoliert werden.

- Ausbeute: 1.07 g (86.5%), (1.46 mmol); Zp.: 158-159°C;
 EA: $C_{18}H_{42}AgF_6P_2SbS_2$, $M = 728.21$ g/mol, gefunden: %C 29.69, %H 5.87; berechnet: %C 29.69, %H 5.81;
 MS (FAB/NBA): m/z , poz. (%) = 493 [$\{(iPr_3PS)_2Ag\}^+$, 100], 299 [$(iPr_3PSAg)^+$, 35];
 1H -NMR (CD_3CN): $\delta = 2.45$ ppm (d,sept), $^3J(H,H) = 7.1$ Hz, $^2J(H,P) = 10.1$ Hz, $\underline{CH}(CH_3)_2$; $\delta = 1.27$ ppm (d,d), $^3J(H,H) = 7.1$ Hz, $^3J(H,P) = 16.6$ Hz, $\underline{CH}(CH_3)_2$;
 ^{13}C -NMR (CD_3CN): $\delta = 27.78$ ppm (d), $^1J(C,P) = 42.9$ Hz, $\underline{CH}(CH_3)_2$; $\delta = 17.56$ ppm (d), $^2J(C,P) = 2.8$ Hz, $\underline{CH}(CH_3)_2$;
 ^{19}F -NMR (CD_3CN): $\delta = -123.1$ (m), $^1J(F,121Sb) = 1934.4$ [6 Linien], $^1J(F,123Sb) = 1160.7$ [8 Linien];
 ^{31}P -NMR (CD_3CN): $\delta = 77.50$ ppm (s), $^1J(P,C) = 42.8$ Hz.

5.2.2.3 Darstellung von Tris-(triisopropylphosphansulfid)-silberhexafluoroantimonat (9)



Im einem Schlenkrohr werden 0.57 g (3 mmol) Triisopropylphosphansulfid und 0.34 g (1 mmol) Silber(I)hexafluoroantimonat vorgelegt und bei RT mit 10 ml Toluol versetzt. Nach 20 h Rühren bei RT fällt ein weißer Feststoff aus, der über eine Umkehrfritte abgetrennt, mit n-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Man erhält Tris(triisopropylphosphansulfid)-silber(I)hexafluoroantimonat als weißen Feststoff. Per Evaporationsmethode aus Acetonitril oder Dichlormethan konnten Einkristalle von Tris(triisopropylphosphansulfid)-silber(I)hexafluoroantimonat isoliert werden.

- Ausbeute: 0.71 g (77%), (0.77 mmol); Zp.: 123°C;
 EA: $C_{27}H_{63}AgF_6P_3SbS_3$, $M = 920.51$ g/mol, gefunden: %C 34.44, %H 6.85; berechnet: %C 35.23, %H 6.90;
 MS (FAB/NBA): m/z , poz. (%) = 493 [$\{(iPr_3PS)_2Ag\}^+$, 100], 299 [$(iPr_3PSAg)^+$, 67];

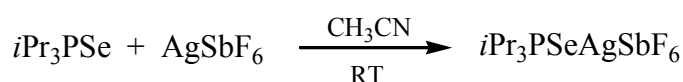
^1H -NMR (CD_3CN): $\delta = 2.45$ ppm (d,sept), $^3\text{J}(\text{H,H}) = 7.1$ Hz, $^2\text{J}(\text{H,P}) = 10.2$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$; $\delta = 1.27$ ppm (d,d), $^3\text{J}(\text{H,H}) = 7.1$ Hz, $^3\text{J}(\text{H,P}) = 16.5$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$;

^{13}C -NMR (CD_3CN): $\delta = 27.87$ ppm (d), $^1\text{J}(\text{C,P}) = 42.9$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$; $\delta = 17.62$ ppm (d), $^2\text{J}(\text{C,P}) = 2.7$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$;

^{19}F -NMR (CD_3CN): $\delta = -122.9$ (m), $^1\text{J}(\text{F},^{121}\text{Sb}) = 1933.4$ [6 Linien], $^1\text{J}(\text{F},^{123}\text{Sb}) = 1162.4$ [8 Linien];

^{31}P -NMR (CD_3CN): $\delta = 76.71$ ppm (s), $^1\text{J}(\text{P,C}) = 43.0$ Hz.

5.2.2.4 Darstellung von Triisopropylphosphanselenid-silberhexafluoroantimonat (18)



Im einem Schlenkrohr werden 0.48 g (2 mmol) Triisopropylphosphanselenid und 0.68 g (2 mmol) Silber(I)hexafluoroantimonat vorgelegt und bei RT mit 10 ml Toluol versetzt. Nach 20 h Rühren bei RT fällt ein weißer Feststoff aus, der über eine Umkehrfritte abgetrennt, mit n-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Man erhält Triisopropylphosphanselenid-silber(I)hexafluoroantimonat als weißen Feststoff, der nicht in Toluol, wohl aber in Acetonitril löslich ist.

Ausbeute: 1.05 g (90%), (1.80 mmol); Zp.: 267°C;

EA: $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{AgF}_6\text{PSbSe}$, $M = 582.80$ g/mol, gefunden: %C 18.46, %H 3.67; berechnet: %C 18.55, %H 3.63;

MS (FAB/NBA): m/z, poz. (%) = 587 [$\{(i\text{Pr}_3\text{PSe})_2\text{Ag}\}^+$, 100]; 347 [$(i\text{Pr}_3\text{PSeAg})^+$, 93];

^1H -NMR (CD_3CN): $\delta = 2.52$ ppm (d,sept), $^3\text{J}(\text{H,H}) = 7.1$ Hz, $^2\text{J}(\text{H,P}) = 9.8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$; $\delta = 1.32$ ppm (d,d), $^3\text{J}(\text{H,H}) = 7.1$ Hz, $^3\text{J}(\text{H,P}) = 17.1$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$;

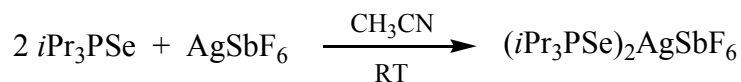
^{13}C -NMR (CD_3CN): $\delta = 28.58$ ppm (d), $^1\text{J}(\text{C,P}) = 35.6$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$; $\delta = 19.14$ ppm (d), $^2\text{J}(\text{C,P}) = 2.8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$;

^{19}F -NMR (CD_3CN): $\delta = -122.9$ (m), $^1\text{J}(\text{F},^{121}\text{Sb}) = 1939.1$ [6 Linien], $^1\text{J}(\text{F},^{123}\text{Sb}) = 1057.9$ [8 Linien];

^{31}P -NMR (CD_3CN): $\delta = 74.2$ ppm (s), $^1\text{J}(\text{P,Se}) = 571.1$ Hz;

^{77}Se -NMR (CD_3CN): $\delta = -487.8$ ppm (d), $^1\text{J}(\text{Se,P}) = 571.1$ Hz.

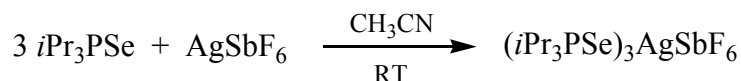
5.2.2.5 Darstellung von Bis-(triisopropylphosphanselenid)-silberhexafluoroantimonat (20)



Im einem Schlenkrohr werden 0.47 g (2 mmol) Triisopropylphosphanselenid und 0.34 g (1 mmol) Silber(I)hexafluoroantimonat vorgelegt und bei RT mit 10 ml Toluol versetzt. Nach 20 h Rühren bei RT fällt ein weißer Feststoff aus, der über eine Umkehrfritte abgetrennt, mit n-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Man erhält Bis(triisopropylphosphanselenid)-silber(I)hexafluoroantimonat als weißen Feststoff, der nicht in Toluol, wohl aber in Acetonitril löslich ist. Per Evaporationsmethode aus Acetonitril konnten Einkristalle von Bis-(triisopropylphosphanselenid)-silber(I)-hexafluoroantimonat isoliert werden.

Ausbeute: 0.75 g (91.5%), (0.91 mmol); Zp.: 201°C;
 EA: C₁₈H₄₂AgF₆P₂SbSe₂, M = 822.01 g/mol, gefunden: %C 26.41, %H 5.15; berechnet: %C 26.39, %H 5.15;
 MS (FAB/NBA): m/z, poz. (%) = 587 [{(iPr₃PSe)₂Ag}⁺, 100]; 347 [(iPr₃PSeAg)⁺, 56];
¹H-NMR (CD₃CN): δ = 2.51 ppm (d,sept), ³J(H,H) = 7.1 Hz, ²J(H,P) = 9.8 Hz, CH(CH₃)₂; δ = 1.29 ppm (d,d), ³J(H,H) = 7.0 Hz, ³J(H,P) = 17.0 Hz, CH(CH₃)₂;
¹³C-NMR (CD₃CN): δ = 27.87 ppm (d), ¹J(C,P) = 36.1 Hz, CH(CH₃)₂; δ = 18.65 ppm (d), ²J(C,P) = 2.8 Hz, CH(CH₃)₂;
¹⁹F-NMR (CD₃CN): δ = -123.4 (m), ¹J(F,121Sb) = 1934.4 [6 Linien], ¹J(F,123Sb) = 1161.5 [8 Linien];
³¹P-NMR (CD₃CN): δ = 74.39 ppm (s), ¹J(P,Se) = 579.1 Hz, ¹J(P,C) = 36.0 Hz;
⁷⁷Se-NMR (CD₃CN): δ = -466.7 ppm (d), ¹J(Se,P) = 579.8 Hz.

5.2.2.6 Darstellung von Tris-(triisopropylphosphanselenid)-silberhexafluoroantimonat (22)



Im einem Schlenkrohr werden 0.71 g (3 mmol) Triisopropylphosphanselenid und 0.34 g (1 mmol) Silber(I)hexafluoroantimonat vorgelegt und bei RT mit 10 ml Toluol versetzt. Nach

20 h Rühren bei RT fällt ein weißer Feststoff aus, der über eine Umkehrfritte abgetrennt, mit n-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Man erhält Tris(triisopropylphosphanselenid)-silber(I)hexafluoroantimonat als weißen Feststoff, der nicht in Toluol, wohl aber in Acetonitril löslich ist. Per Evaporationsmethode aus Acetonitril oder Dichlormethan konnten Einkristalle von Tris-(triisopropylphosphanselenid)-silber(I)hexafluoroantimonat isoliert werden.

Ausbeute: 0.99 g (93%), (0.93 mmol); Zp.: 153°C;

EA: $C_{27}H_{63}AgF_6P_3SbSe_3$, $M = 1061.21$ g/mol, gefunden: %C 30.18, %H 5.97; berechnet: %C 30.56, %H 5.98;

MS (FAB/NBA): m/z , poz. (%) = 587 [$\{(iPr_3PSe)_2Ag\}^+$, 100]; 347 [$(iPr_3PSeAg)^+$, 34];

1H -NMR (CD_3CN): $\delta = 2.52$ ppm (d,sept), $^3J(H,H) = 7.1$ Hz, $^2J(H,P) = 10.1$ Hz, $\underline{CH}(CH_3)_2$; $\delta = 1.28$ ppm (d,d), $^3J(H,H) = 7.1$ Hz, $^3J(H,P) = 16.8$ Hz, $\underline{CH}(CH_3)_2$;

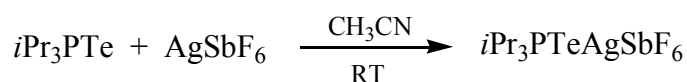
^{13}C -NMR (CD_3CN): $\delta = 27.54$ ppm (d), $^1J(C,P) = 36.5$ Hz, $\underline{CH}(CH_3)_2$; $\delta = 18.28$ ppm (d), $^2J(C,P) = 2.7$ Hz, $\underline{CH}(\underline{CH}_3)_2$;

^{19}F -NMR (CD_3CN): $\delta = -123.2$ (m), $^1J(F,121Sb) = 1933.5$ Hz [6 Linien], $^1J(F,123Sb) = 1162.7$ Hz [8 Linien];

^{31}P -NMR (CD_3CN): $\delta = 72.9$ ppm (s), $^1J(P,Se) = 604.3$ Hz, $^1J(P,C) = 36.5$ Hz;

^{77}Se -NMR (CD_3CN): $\delta = -460.7$ ppm (d), $^1J(Se,P) = 604.13$ Hz.

5.2.2.7 Darstellung von Triisopropylphosphantellurid-silberhexafluoroantimonat (32)



Im einem Schlenkrohr werden 0.29 g (1 mmol) Triisopropylphosphantellurid und 0.34 g (1 mmol) Silber(I)hexafluoroantimonat vorgelegt und bei RT mit 10 ml Acetonitril versetzt. Sofort fällt ein schwarzer Feststoff aus. Nach 20 h Rühren bei RT wird der schwarze Feststoff über eine Umkehrfritte abfiltriert und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Man erhält Triisopropylphosphantellurid-silber(I)hexafluoroantimonat als gelben Feststoff.

Ausbeute: 0.47 g (74.6%), (0.76 mmol);

MS (FAB/NBA): m/z , poz. (%) = 683 [$\{(iPr_3P\text{Te})_2Ag\}^+$, 100], 557 [$\{(iPr_3P\text{Te})(iPr_3P)Ag\}^+$, 56], 397 [$\{(iPr_3P\text{Te})Ag\}^+$, 45];

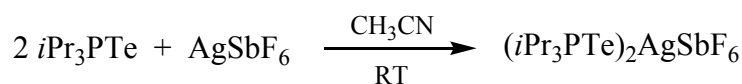
1H -NMR (CD_3CN): δ = 2.55 (d, sept), $^3J(H,H)$ = 7.1 Hz, $^2J(H,P)$ = 9.9 Hz, $\underline{CH}(CH_3)_2$; δ = 1.25 ppm (d, d), $^3J(H,H)$ = 7.1 Hz, $^3J(H,P)$ = 16.9 Hz, $\underline{CH}(CH_3)_2$;

^{13}C -NMR (CD_3CN): δ = 27.44 ppm (d), $^1J(C,P)$ = 28.6 Hz, $\underline{CH}(CH_3)_2$; δ = 19.77 ppm (d), $^2J(C,P)$ = 2.8 Hz, $\underline{CH}(\underline{CH}_3)_2$;

^{31}P -NMR (CD_3CN): δ = 50.67 ppm (s), $^1J(P, ^{125}Te)$ = 1320.0 Hz;

^{125}Te -NMR (CD_3CN): δ = -822.70 ppm (d), $^1J(^{125}Te, P)$ = 1332.6 Hz.

5.2.2.8 Darstellung von Bis-(triisopropylphosphantellurid)-silberhexafluoroantimonat (34)



Im einem Schlenkrohr werden 0.58 g (2 mmol) Triisopropylphosphantellurid und 0.34 g (1 mmol) Silber(I)hexafluoroantimonat vorgelegt und bei RT mit 10 ml Acetonitril versetzt. Sofort fällt ein schwarzer Feststoff aus. Nach 20 h Rühren bei RT wird der schwarze Feststoff über eine Umkehrfritte abfiltriert und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Man erhält Bis(triisopropylphosphantellurid)-silber(I)hexafluoroantimonat als gelben Feststoff. Per Evaporationsmethode aus Acetonitril oder Dichlormethan konnten Einkristalle von Bis-(triisopropylphosphantellurid)-silber(I)hexafluoroantimonat isoliert werden.

Ausbeute: 0.82 g (88%), (0.89 mmol);

MS (FAB/NBA): m/z , poz. (%) = 683 [$\{(iPr_3P\text{Te})_2Ag\}^+$, 100], 557 [$\{(iPr_3P\text{Te})(iPr_3P)Ag\}^+$, 12], 397 [$\{(iPr_3P\text{Te})Ag\}^+$, 35];

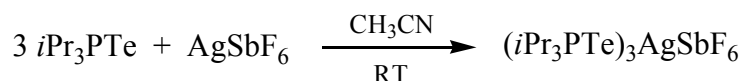
1H -NMR (CD_3CN): δ = 2.54 (d, sept), $^3J(H,H)$ = 7.1 Hz, $^2J(H,P)$ = 9.9 Hz, $\underline{CH}(CH_3)_2$; δ = 1.28 ppm (d, d), $^3J(H,H)$ = 7.1 Hz, $^3J(H,P)$ = 16.8 Hz, $\underline{CH}(CH_3)_2$;

^{13}C -NMR (CD_3CN): δ = 27.15 ppm (d), $^1J(C,P)$ = 28.8 Hz, $\underline{CH}(CH_3)_2$; δ = 19.68 ppm (d), $^2J(C,P)$ = 2.8 Hz, $\underline{CH}(\underline{CH}_3)_2$;

^{31}P -NMR (CD_3CN): δ = 48.20 ppm (s), $^1J(P, ^{125}Te)$ = 1434.8 Hz;

^{125}Te -NMR (CD_3CN): δ = -848.20 ppm (d), $^1J(^{125}Te, P)$ = 1435.6 Hz.

5.2.2.9 Darstellung von Tris-(triisopropylphosphantellurid)-silberhexafluoroantimonat (36)



Im einem Schlenkrohr werden 0.87 g (3 mmol) Triisopropylphosphantellurid und 0.34 g (1 mmol) Silber(I)hexafluoroantimonat vorgelegt und bei RT mit 10 ml Acetonitril versetzt. Sofort fällt ein schwarzer Feststoff aus. Nach 20 h Rühren bei RT wird der schwarze Feststoff über eine Umkehrfritte abfiltriert und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Man erhält Tris(triisopropylphosphantellurid)-silber(I)hexafluoroantimonat als gelben Feststoff. Per Evaporationsmethode aus Acetonitril oder Dichlormethan konnten Einkristalle von Tris-(triisopropylphosphantellurid)-silber(I)hexafluoroantimonat isoliert werden.

Ausbeute: 1.09 g (88.6%), (0.91 mmol);

EA: $\text{C}_{27}\text{H}_{63}\text{AgF}_6\text{P}_3\text{SbTe}_3$, $M = 1207.13 \text{ g/mol}$, gefunden: %C 26.78, %H 5.13; berechnet: %C 26.87, %H 5.26;

MS (FAB/NBA): m/z , poz. (%) = 683 [$\{(i\text{Pr}_3\text{PTe})_2\text{Ag}\}^+$, 100], 397 [$\{(i\text{Pr}_3\text{PTe})\text{Ag}\}^+$, 31];

^1H -NMR (CD_3CN): $\delta = 2.50 \text{ ppm}$ (d,sept), $^3\text{J}(\text{H,H}) = 7.1 \text{ Hz}$, $^2\text{J}(\text{H,P}) = 10.2 \text{ Hz}$, $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$; $\delta = 1.26 \text{ ppm}$ (d,d), $^3\text{J}(\text{H,H}) = 7.1 \text{ Hz}$, $^3\text{J}(\text{H,P}) = 16.7 \text{ Hz}$, $\text{CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$;

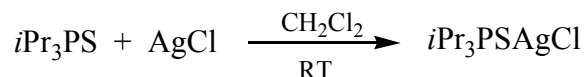
^{13}C -NMR (CD_3CN): $\delta = 27.51 \text{ ppm}$ (d), $^1\text{J}(\text{C,P}) = 36.7 \text{ Hz}$, $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$; $\delta = 18.29 \text{ ppm}$ (d), $^2\text{J}(\text{C,P}) = 2.7 \text{ Hz}$, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$;

^{31}P -NMR (CD_3CN): $\delta = 45.89 \text{ ppm}$ (s), $^1\text{J}(\text{P}, ^{125}\text{Te}) = 1472.3 \text{ Hz}$;

^{125}Te -NMR (CD_3CN): $\delta = -881.50 \text{ ppm}$ (d,breit), $^1\text{J}(\text{Te,P}) = 1473.5 \text{ Hz}$.

5.2.3 Umsetzungen von Trialkylphosphanchalkogenid mit Silberhalogeniden

5.2.3.1 Darstellung von Triisopropylphosphansulfid-silberchlorid (4)



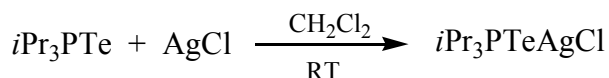
Im einem Schlenkrohr werden 0.38 g (2 mmol) Triisopropylphosphansulfid und 0.28 g (2 mmol) Silber(I)chlorid vorgelegt und bei RT mit 10 ml Dichlormethan versetzt. Nach 48 h Rühren bei RT wird die Lösung über eine Umkehrfritte filtriert und das Lösemittel im Vakuum auf die Hälfte reduziert. Per Evaporationsmethode aus Dichlormethan konnten farblose Einkristalle von Triisopropylphosphansulfid-Silber(I)chlorid isoliert werden.

Ausbeute: wenige farblose Einkristalle;

MS (FAB/NBA): m/z, poz. (%) = 969 [$\{(i\text{Pr}_3\text{PS})_3\text{Ag}_4\text{Cl}_3\}^+$, 1%], 934 [$\{(i\text{Pr}_3\text{PS})_3\text{Ag}_4\text{Cl}_2\}^+$, 1%]; 896 [$\{(i\text{Pr}_3\text{PS})_3\text{Ag}_4\text{Cl}\}^+$, 1%]; 778 [$\{(i\text{Pr}_3\text{PS})_2\text{Ag}_3\text{Cl}_2\}^+$, 5%]; 635 [$\{(i\text{Pr}_3\text{PS})_2\text{Ag}_2\text{Cl}\}^+$, 20%]; 493 [$\{(i\text{Pr}_3\text{PS})_2\text{Ag}\}^+$, 100%]; 299 [$\{(i\text{Pr}_3\text{PS})\text{Ag}\}^+$, 52%]; 193 [$(i\text{Pr}_3\text{PSH})^+$, 18%];

^{31}P -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 72.70$ ppm (s).

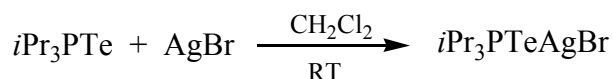
5.2.3.2 Darstellung von Triisopropylphosphantellurid-silberchlorid (41)



Im einem Schlenkrohr werden 0.58 g (2 mmol) Triisopropylphosphantellurid und 0.28 g (2 mmol) Silberchlorid vorgelegt und bei RT mit 10 ml Dichlormethan versetzt. Sofort fällt ein schwarzer Feststoff aus. Nach 2 h Rühren bei RT wird der schwarze Feststoff über eine Umkehrfritte abgetrennt und das Lösemittel im Vakuum zur Hälfte reduziert. Per Evaporationsmethode aus Dichlormethan konnten gelb-orangen Einkristalle von Triisopropylphosphantellurid-silberchlorid isoliert werden, die aber nicht gut genug für eine Röntgenstrukturanalyse waren.

- Ausbeute: 0.62 g (72.1%), (1.43 mmol);
- EA: $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{AgPTeCl}$, $M = 431.21 \text{ g/mol}$, gefunden: %C 27.65, %H 5.82; berechnet: %C 25.07, %H 4.91.
- MS (FAB/NBA): m/z , poz. (%) = 826 [$\{(i\text{Pr}_3\text{PTe})_2\text{Ag}_2\text{Cl}\}^+$, 5], 697 [$\{(i\text{Pr}_3\text{PTe})_2(i\text{Pr}_3\text{P})\text{Ag}_2\text{Cl}\}^+$, 8], 685 [$\{(i\text{Pr}_3\text{PTe})_2\text{Ag}\}^+$, 68], 427 [$\{(i\text{Pr}_3\text{P})_2\text{Ag}\}^+$, 42], 397 [$\{(i\text{Pr}_3\text{PTe})\text{Ag}\}^+$, 52]; 267 [$(i\text{Pr}_3\text{PAg})^+$, 100];
- ^{31}P -NMR (CD_3CN): $\delta = 44.0 \text{ ppm (s)}$, $^1\text{J(P, }^{125}\text{Te)} = 1415 \text{ Hz}$,
- ^{125}Te -NMR (CD_3CN): $\delta = -910 \text{ ppm (d)}$, $^1\text{J(Te,P)} = 1419 \text{ Hz}$.

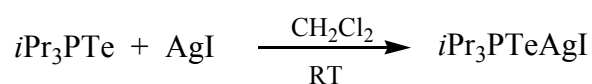
5.2.3.3 Darstellung von Triisopropylphosphantellurid-silberbromid (39)



Im einem Schlenkrohr werden 0.58 g (2 mmol) Triisopropylphosphantellurid und 0.37 g (2 mmol) Silberbromid vorgelegt und bei RT mit 10 ml Dichlormethen versetzt. Sofort fällt ein schwarzer Feststoff aus. Nach 2 h Rühren bei RT wird der schwarze Feststoff über eine Umkehrfritte abgetrennt und das Lösemittel im Vakuum zur Hälfte reduziert. Man erhält Triisopropylphosphantellurid-silber(I)bromid als gelborange gefärbten Feststoff.

- Ausbeute: 0.69 g (72.6%), (1.46 mmol);
- EA: $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{AgPTeBr}$, $M = 475.61 \text{ g/mol}$, gefunden: %C 23.25, %H 4.83; berechnet: %C 22.73, %H 4.45;
- MS (FAB/NBA): m/z , poz. (%) = 873 [$\{(i\text{Pr}_3\text{PTe})_2\text{Ag}_2\text{Br}\}^+$, 9], 745 [$\{(i\text{Pr}_3\text{PTe})_2(i\text{Pr}_3\text{P})\text{Ag}_2\text{Br}\}^+$, 20], 685 [$\{(i\text{Pr}_3\text{PTe})_2\text{Ag}\}^+$, 100], 427 [$\{(i\text{Pr}_3\text{P})_2\text{Ag}\}^+$, 32], 397 [$\{(i\text{Pr}_3\text{PTe})\text{Ag}\}^+$, 31]; 267 [$(i\text{Pr}_3\text{PAg})^+$, 47];
- ^{31}P -NMR (CD_3CN): $\delta = 43.8 \text{ ppm (s)}$, $^1\text{J(P, }^{125}\text{Te)} = 1399.2 \text{ Hz}$,
- ^{125}Te -NMR (CD_3CN): $\delta = -906.2 \text{ ppm (d)}$, $^1\text{J(Te,P)} = 1405.9 \text{ Hz}$.

5.2.3.4 Darstellung von Triisopropylphosphantellurid-silberiodid (37)

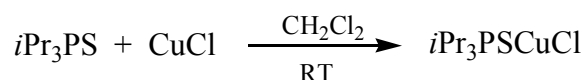


Im einem Schlenkrohr werden 0.58 g (2 mmol) Triisopropylphosphantellurid und 0.48 g (2 mmol) Silberiodid vorgelegt und bei RT mit 10 ml Dichlormethen versetzt. Sofort fällt ein schwarzer Feststoff aus. Nach 2 h Rühren bei RT wird der schwarze Feststoff über eine Umkehrfritte abgetrennt und das Lösemittel im Vakuum zur Hälfte reduziert. Per Evaporationsmethode aus Dichlormethan konnten orange farbene Einkristalle von Triisopropylphosphantellurid-silberiodid isoliert werden.

Ausbeute: 0.87 g (82%), (1.67 mmol);
 EA: $C_9H_{21}AgPTeI$, $M = 522.61$ g/mol, gefunden: %C 23.22, %H 4.53; berechnet: %C 20.68, %H 4.05;
 MS (FAB/NBA): m/z , poz. (%) = 921 [$\{(iPr_3PTe)_2Ag_2I\}^+$, 3], 685 [$\{(iPr_3PTe)_2Ag\}^+$, 8], 557 [$\{(iPr_3PTe)(iPr_3P)Ag\}^+$, 5], 399 [$\{(iPr_3PTe)Ag\}^+$, 25], 154 [NBA- H] $^+$, 100];
 ^{31}P -NMR (CD_3CN): $\delta = 43.17$ ppm (s), $^1J(P, ^{125}Te) = 1479.2$ Hz;
 ^{31}P -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 41.49$ ppm (s), $^1J(P, ^{125}Te) = 1484.6$ Hz;
 ^{125}Te -NMR (CD_3CN): $\delta = -916.2$ ppm (d), $^1J(Te, P) = 1482.5$ Hz.

5.2.4 Umsetzungen von Phosphanchalkogenid-Liganden mit Kupfer(I)-halogeniden

5.2.4.1 Darstellung von Triisopropylphosphansulfid-kupferchlorid (10)



Im einem Schlenkrohr werden 0.80 g (4.16 mmol) Triisopropylphosphansulfid und 0.41 g (4.16 mmol) Kupfer(I)chlorid vorgelegt und bei RT mit 10 ml Dichlormethan versetzt. Nach 20 h Rühren bei RT wird die Lösung über eine Umkehrfritte filtriert und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Man erhält Triisopropylphosphansulfid-Kupfer(I)chlorid als weißbräunlichen Feststoff. Per Evaporationsmethode aus Dichlormethan konnten farblosse Einkristalle von Triisopropylphosphansulfid-Kupferchlorid isoliert werden.

Ausbeute: 1.13 g (93.3%), (3.70 mmol);
 EA: $C_9H_{21}PSCuCl$, $M = 291.30$ g/mol, gefunden: %C 37.03, %H 7.25, %S 11.08; berechnet: %C 37.11, %H 7.27, %S 11.01;

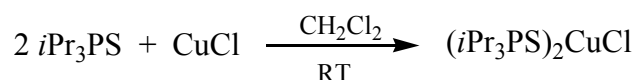
MS (FAB/NBA): m/z , poz. (%) = 647 [$\{(iPr_3PS)_2Cu_3Cl_2\}^+$, 3]; 548 [$\{(iPr_3PS)_2Cu_2Cl\}^+$, 18]; 447 [$\{(iPr_3PS)_2Cu\}^+$, 100]; 255 [$\{(iPr_3PS)Cu\}^+$, 40]; 193 [$(iPr_3PSH)^+$, 10];

1H -NMR (CD_2Cl_2): δ = 2.49 ppm (d,sept), $^3J(H,H)$ = 7.1 Hz, $^2J(H,P)$ = 14.0 Hz, $\underline{CH}(CH_3)_2$; δ = 1.25 ppm (d,d), $^3J(H,H)$ = 7.1 Hz, $^3J(H,P)$ = 16.5 Hz, $\underline{CH}(CH_3)_2$;

^{13}C -NMR (CD_2Cl_2): δ = 25.94 ppm (d), $^1J(C,P)$ = 42.2 Hz, $\underline{CH}(CH_3)_2$; δ = 16.88 ppm (d), $^2J(C,P)$ = 2.6 Hz, $\underline{CH}(CH_3)_2$;

^{31}P -NMR (CD_2Cl_2): δ = 72.80 ppm (s).

5.2.4.2 Darstellung von Bis(triisopropylphosphansulfid)-kupferchlorid (13)



Im einem Schlenkrohr werden 0.80 g (4.16 mmol) Triisopropylphosphansulfid und 0.21 g (2.08 mmol) Kupfer(I)chlorid vorgelegt und bei RT mit 10 ml Dichlormethan versetzt. Nach 20 h Rühren bei RT wird die Lösung über eine Umkehrfritte filtriert und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Man erhält Bis-(Triisopropylphosphansulfid)-kupfer(I)chlorid als weißgelblichen Feststoff. Per Evaporationsmethode aus Dichlormethan konnten farblosse Einkristalle von Triisopropylphosphansulfid-kupferchlorid isoliert werden.

Ausbeute: 0.92 g (92%), (1.81 mmol);

EA: $C_{18}H_{42}P_2S_2CuCl$, M = 483.60 g/mol, gefunden: %C 43.83, %H 8.21, %S 14.02; berechnet: %C 44.71, %H 8.75, %S 13.26;

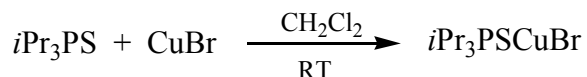
MS (FAB/NBA): m/z , poz. (%) = 548 [$\{(iPr_3PS)_2Cu_2Cl\}^+$, 7]; 447 [$\{(iPr_3PS)_2Cu\}^+$, 100]; 255 [$\{(iPr_3PS)Cu\}^+$, 20]; 193 [$(iPr_3PSH)^+$, 20];

1H -NMR (CD_2Cl_2): δ = 2.45 ppm (d,sept), $^3J(H,H)$ = 7.0 Hz, $^2J(H,P)$ = 14.1 Hz, $\underline{CH}(CH_3)_2$; δ = 1.22 ppm (d,d), $^3J(H,H)$ = 7.1 Hz, $^3J(H,P)$ = 16.2 Hz, $\underline{CH}(CH_3)_2$;

^{13}C -NMR (CD_2Cl_2): δ = 26.14 ppm (d), $^1J(C,P)$ = 43.1 Hz, $\underline{CH}(CH_3)_2$; δ = 17.16 ppm (d), $^2J(C,P)$ = 2.5 Hz, $\underline{CH}(CH_3)_2$;

^{31}P -NMR (CD_2Cl_2): δ = 72.06 ppm (s), $^1J(P,C)$ = 42.9 Hz.

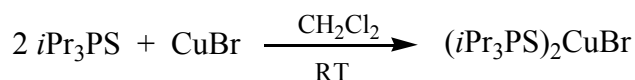
5.2.4.3 Darstellung von Triisopropylphosphansulfid-kupferbromid (11)



Im einem Schlenkrohr werden 0.80 g (4.16 mmol) Triisopropylphosphansulfid und 0.59 g (4.16 mmol) Kupfer(I)bromid vorgelegt und bei RT mit 10 ml Dichlormethan versetzt. Nach 20 h Rühren bei RT wird die gelbliche Lösung über eine Umkehrfritte abfiltriert und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Man erhält Triisopropylphosphansulfid-kupfer(I)bromid als weißgelblichen Feststoff. Per Evaporationsmethode aus Dichlormethan konnten farblose Einkristalle von Triisopropylphosphansulfid-kupferbromid isoliert werden.

- Ausbeute: 1.35 g (97.1%), (4.02 mmol); Fp.: 78-79°C;
- EA: $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{PSCuBr}$, $M = 335.75$ g/mol, gefunden: %C 32.16, %H 6.05, %S 10.02; berechnet: %C 32.20, %H 6.30, %S 9.55;
- MS (FAB/NBA): m/z , poz. (%) = 591 [$\{(i\text{Pr}_3\text{PS})_2\text{Cu}_2\text{Br}\}^+$, 24], 447 [$\{(i\text{Pr}_3\text{PS})_2\text{Cu}\}^+$, 100], 255 [$(i\text{Pr}_3\text{PSCu})^+$, 10], 193 [$(i\text{Pr}_3\text{PSH})^+$, 15];
- $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 2.49$ ppm (d,sept), $^3\text{J}(\text{H,H}) = 7.2$ Hz, $^2\text{J}(\text{H,P}) = 10.4$ Hz, $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$; $\delta = 1.28$ ppm (d,d), $^3\text{J}(\text{H,H}) = 7.1$ Hz, $^3\text{J}(\text{H,P}) = 16.8$ Hz, $\text{CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$;
- $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 27.02$ ppm (d), $^1\text{J}(\text{C,P}) = 42.0$ Hz, $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$; $\delta = 17.67$ ppm (d), $^2\text{J}(\text{C,P}) = 2.7$ Hz, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$;
- $^{31}\text{P-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 73.10$ ppm (s), $^1\text{J}(\text{P,C}) = 41.9$ Hz.

5.2.4.4 Darstellung von Bis(triisopropylphosphansulfid)-kupferbromid (14)

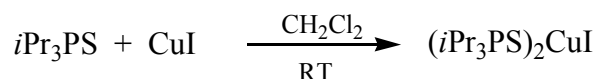


Im einem Schlenkrohr werden 0.80 g (4.16 mmol) Triisopropylphosphansulfid und 0.29 g (2.08 mmol) Kupfer(I)bromid vorgelegt und bei RT mit 10 ml Dichlormethan versetzt. Nach 20 h Rühren bei RT wird die Lösung über eine Umkehrfritte filtriert und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Man erhält Bis-(triisopropylphosphansulfid)-

kupfer(I)bromid als weißen Feststoff. Per Evaporationsmethode aus Dichlormethan konnten farblosse Einkristalle von Bis-(triisopropylphosphansulfid)-kupferbromid isoliert werden.

- Ausbeute: 1.04 g (94%), (1.96 mmol); Fp.: 81-82°C;
 EA: C₁₈H₄₂P₂S₂CuBr, M = 528.05 g/mol, gefunden: %C 40.58, %H 7.68, %S 12.50; berechnet: %C 40.94, %H 8.02, %S 12.14;
 MS (FAB/NBA): m/z, poz. (%) = 447 [{(iPr₃PS)₂Cu}⁺, 20], 307 [(NBA₂-H)⁺, 22], 193 [{iPr₃PS-H}⁺, 24], 154 [(NBA-H)⁺, 100];
¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 2.41 ppm (d,sept), ³J(H,H) = 7.2 Hz, ²J(H,P) = 10.5 Hz, CH(CH₃)₂; δ = 1.23 ppm (d,d), ³J(H,H) = 7.2 Hz, ³J(H,P) = 16.2 Hz, CH(CH₃)₂;
¹³C-NMR (CD₂Cl₂): δ = 26.92 ppm (d), ¹J(C,P) = 43.3 Hz, CH(CH₃)₂; δ = 17.61 ppm (d), ²J(C,P) = 2.6 Hz, CH(CH₃)₂;
³¹P-NMR (CD₂Cl₂): δ = 72.47 ppm (s), ¹J(P,C) = 43.2 Hz.

5.2.4.5 Umsetzung von Triisopropylphosphansulfid mit Kupfer(I)iodid (12)



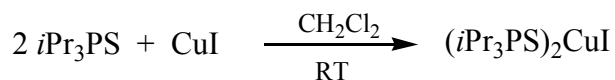
Im einem Schlenkrohr werden 0.80 g (4.16 mmol) Triisopropylphosphansulfid und 0.79 g (4.16 mmol) Kupfer(I)iodid vorgelegt und bei RT mit 10 ml Dichlormethan versetzt. Nach 20 h Rühren bei RT wird die gelbliche Lösung über eine Umkehrfritte abfiltriert und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Per Evaporationsmethode aus Dichlormethan konnten farblose Einkristalle von Bis(triisopropylphosphansulfid)-kupferiodid isoliert werden.

- Ausbeute: 1.18 g (74%), (3.08 mmol); Fp.: 80-81°C;
 EA: C₉H₂₁PSCuI, M = 382.75 g/mol, gefunden: %C 32.77, %H 6.23, %S 10.15; berechnet: %C 28.24, %H 5.53, %S 8.38;
 MS (FAB/NBA): m/z, poz. (%) = 830[{(iPr₃PS)₂Cu₃I₂}⁺, 2], 640[{(iPr₃PS)₂Cu₂I}⁺, 20], 448[{(iPr₃PS)₂Cu}⁺, 100], 193[(iPr₃PSH)⁺, 10];
¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 2.42 ppm (d,sept), ³J(H,H) = 7.2 Hz, ²J(H,P) = 10.6 Hz, CH(CH₃)₂; δ = 1.23 ppm (d,d), ³J(H,H) = 7.1 Hz, ³J(H,P) = 16.2 Hz, CH(CH₃)₂;

^{13}C -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 26.85$ ppm (d), $^1\text{J}(\text{C},\text{P}) = 43.1$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$; $\delta = 17.67$ ppm (d), $^2\text{J}(\text{C},\text{P}) = 2.6$ Hz, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$;

^{31}P -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 72.44$ ppm (s), $^1\text{J}(\text{P},\text{C}) = 43.1$ Hz.

5.2.4.6 Darstellung von Bis(triisopropylphosphansulfid)-kupferiodid (15)



Im einem Schlenkrohr werden 0.80 g (4.16 mmol) Triisopropylphosphansulfid und 0.39 g (2.08 mmol) Kupfer(I)iodid vorgelegt und bei RT mit 10 ml Dichlormethan versetzt. Nach 20 h Rühren bei RT wird die gelbliche Lösung über eine Umkehrfritte abfiltriert und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Man erhält Bis-(triisopropylphosphansulfid)-kupfer(I)iodid als gelben Feststoff. Per Evaporationsmethode aus Dichlormethan konnten farblose Einkristalle von Bis-(triisopropylphosphansulfid)-kupferiodid isoliert werden.

Ausbeute: 1.14 g (95%), (1.98 mmol); Fp.: 79-80°C;

EA: $\text{C}_{18}\text{H}_{42}\text{P}_2\text{S}_2\text{CuI}$, $M = 575.05$ g/mol, gefunden: %C 37.28, %H 7.04, %S 11.69; berechnet: %C 37.60, %H 7.36, %S 11.15;

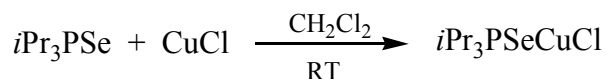
MS (FAB/NBA): m/z , poz. (%) = 447 [$\{(i\text{Pr}_3\text{PS})_2\text{Cu}\}^+$, 100], 255 [$(i\text{Pr}_3\text{PSCu})^+$, 18], 193 [$(i\text{Pr}_3\text{PSH})^+$, 45];

^1H -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 2.39$ ppm (d,sept), $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 7.2$ Hz, $^2\text{J}(\text{H},\text{P}) = 10.5$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$; $\delta = 1.22$ ppm (d,d), $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 7.1$ Hz, $^3\text{J}(\text{H},\text{P}) = 16.1$ Hz, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$;

^{13}C -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 26.88$ ppm (d), $^1\text{J}(\text{C},\text{P}) = 43.6$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$; $\delta = 17.63$ ppm (d), $^2\text{J}(\text{C},\text{P}) = 2.6$ Hz, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$;

^{31}P -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 72.29$ ppm (s), $^1\text{J}(\text{P},\text{C}) = 43.6$ Hz.

5.2.4.7 Darstellung von Triisopropylphosphanselenid-kupferchlorid (24)

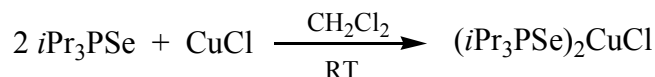


Im einem Schlenkrohr werden 0.8 g (3.34 mmol) Triisopropylphosphanselenid und 0.33 g (3.34 mmol) Kupfer(I)chlorid vorgelegt und bei RT mit 10 ml Dichlormethan versetzt. Nach 20 h Rühren bei RT wird die Lösung über eine Umkehrfritte abfiltriert und das

Lösemittel im Vakuum entfernt. Man erhält Triisopropylphosphanselenid-kupfer(I)chlorid als weißen Feststoff. Per Evaporationsmethode aus Dichlormethan konnten farblose Einkristalle von Triisopropylphosphanselenid-kupferchlorid isoliert werden.

- Ausbeute: 1.03 g (91.9%), (3.04 mmol); Zp.: 63-64°C;
 EA: C₉H₂₁PSeCuCl, M = 338.20 g/mol, gefunden: %C 33.63, %H 6.58; berechnet: %C 31.96, %H 6.26;
 MS (FAB/NBA): m/z, poz. (%) = 641 [(iPr₃PSe)₂Cu₂Cl]⁺, 25], 578 [(iPr₃PSe)₂CuCl]⁺, 6], 543 [(iPr₃PSe)₂Cu]⁺, 100], 303 [(iPr₃PSe)Cu]⁺, 16];
¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 2.53 ppm (d,sept), ³J(H,H) = 7.1 Hz, ²J(H,P) = 10.3 Hz, CH(CH₃)₂; δ = 1.27 ppm (d,d), ³J(H,H) = 7.1 Hz, ³J(H,P) = 16.8 Hz, CH(CH₃)₂;
¹³C-NMR (CD₂Cl₂): δ = 26.42 ppm (d), ¹J(C,P) = 35.3 Hz, CH(CH₃)₂; δ = 18.13 ppm (d), ²J(C,P) = 2.7 Hz, CH(CH₃)₂;
³¹P-NMR (CD₂Cl₂): δ = 68.65 ppm (s), ¹J(P,Se) = 588.3 Hz;

5.2.4.8 Darstellung von Bis(triisopropylphosphanselenid)-kupferchlorid (27)



Im einem Schlenkrohr werden 0.8 g (3.34 mmol) Triisopropylphosphanselenid und 0.17 g (1.67 mmol) Kupfer(I)chlorid vorgelegt und bei RT mit 10 ml Dichlormethan versetzt. Nach 20 h Rühren bei RT wird die Lösung über eine Umkehrfritte abfiltriert und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Man erhält Bis(triisopropylphosphanselenid)-kupfer(I)chlorid als weißrosa Feststoff. Per Evaporationsmethode aus Dichlormethan konnten farblose Einkristalle von Bis(triisopropylphosphanselenid)-kupferchlorid isoliert werden.

- Ausbeute: 0.90 g (93.7%), (1.55 mmol); Zp.: 54-55°C;
 EA: C₁₈H₄₂P₂Se₂CuCl, M = 577.40 g/mol, gefunden: %C 38.54, %H 7.41; berechnet: %C 37.44, %H 7.33;

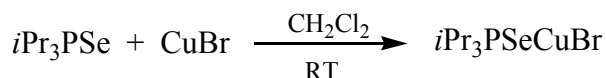
MS (FAB/NBA): m/z , poz. (%) = 641 [$\{(iPr_3PSe)_2Cu_2Cl\}^+$, 15], 578 [$\{(iPr_3PSe)_2CuCl\}^+$, 3], 543 [$\{(iPr_3PSe)_2Cu\}^+$, 100], 303 [$\{(iPr_3PSe)Cu\}^+$, 12];

1H -NMR (CD_2Cl_2): δ = 2.49 ppm (d,sept), $^3J(H,H)$ = 7.1 Hz, $^2J(H,P)$ = 10.2 Hz, $\underline{CH}(CH_3)_2$; δ = 1.23 ppm (d,d), $^3J(H,H)$ = 7.1 Hz, $^3J(H,P)$ = 16.5 Hz, $CH(\underline{CH}_3)_2$;

^{13}C -NMR (CD_2Cl_2): δ = 26.21 ppm (d), $^1J(C,P)$ = 36.5 Hz, $\underline{CH}(CH_3)_2$; δ = 17.98 ppm (d), $^2J(C,P)$ = 2.4 Hz, $CH(\underline{CH}_3)_2$;

^{31}P -NMR (CD_2Cl_2): δ = 68.57 ppm (s), $^1J(P,Se)$ = 637.9 Hz, $^1J(C,P)$ = 36.2 Hz;

5.2.4.9 Darstellung von Triisopropylphosphanselenid-kupferbromid (25)



Im einem Schlenkrohr werden 0.8 g (3.34 mmol) Triisopropylphosphanselenid und 0.48 g (3.34 mmol) Kupfer(I)bromid vorgelegt und bei RT mit 10 ml Dichlormethan versetzt. Nach 20 h Rühren bei RT wird die Lösung über eine Umkehrfritte abfiltriert und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Man erhält Triisopropylphosphanselenid-kupfer(I)bromid als weißbräunlichen Feststoff.

Ausbeute: 1.16 g (91.3%), (3.03 mmol);

EA: $C_9H_{21}PSeCuBr$, M = 382.65 g/mol, gefunden: %C 28.42, %H 5.60; berechnet: %C 28.25, %H 5.53;

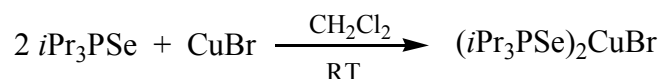
MS (FAB/NBA): m/z , poz. (%) = 685 [$\{(iPr_3PSe)_2Cu_2Br\}^+$, 20], 543 [$\{(iPr_3PSe)_2Cu\}^+$, 100], 303 [$\{(iPr_3PSe)Cu\}^+$, 10];

1H -NMR (CD_2Cl_2): δ = 2.52 ppm (d,sept), $^3J(H,H)$ = 7.1 Hz, $^2J(H,P)$ = 10.4 Hz, $\underline{CH}(CH_3)_2$; δ = 1.28 ppm (d,d), $^3J(H,H)$ = 7.1 Hz, $^3J(H,P)$ = 16.5 Hz, $CH(\underline{CH}_3)_2$;

^{13}C -NMR (CD_2Cl_2): δ = 26.40 ppm (d), $^1J(C,P)$ = 35.4 Hz, $\underline{CH}(CH_3)_2$; δ = 18.15 ppm (d), $^2J(C,P)$ = 2.7 Hz, $CH(\underline{CH}_3)_2$;

^{31}P -NMR (CD_2Cl_2): δ = 68.03 ppm (s), $^1J(P,Se)$ = 593.5 Hz;

5.2.4.10 Darstellung von Bis(triisopropylphosphanselenid)-kupferbromid (28)



Im einem Schlenkrohr werden 0.8 g (3.34 mmol) Triisopropylphosphanselenid und 0.24 g (1.67 mmol) Kupfer(I)bromid vorgelegt und bei RT mit 10 ml Dichlormethan versetzt. Nach 20 h Rühren bei RT wird die Lösung über eine Umkehrfritte abfiltriert und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Man erhält Bis-(triisopropylphosphanselenid)-kupfer(I)bromid als weißrosa Feststoff. Per Evaporationsmethode aus Dichlormethan konnten farblose Einkristalle von Bis-(triisopropylphosphanselenid)-kupferbromid isoliert werden.

Ausbeute: 0.98 g (95.1%), (1.57 mmol); Zp.: 74-75°C;

EA: $\text{C}_{18}\text{H}_{42}\text{P}_2\text{Se}_2\text{CuBr}$, $M = 621.85 \text{ g/mol}$, gefunden: %C 34.74, %H 6.82; berechnet: %C 34.77, %H 6.81;

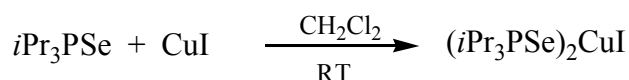
MS (FAB/NBA): m/z , poz. (%) = 687[$\{(\text{ } i\text{Pr}_3\text{PSe})_2\text{Cu}_2\text{Br}\}^+$, 12], 543[$\{(\text{ } i\text{Pr}_3\text{PSe})_2\text{Cu}\}^+$, 100], 303[$\{(\text{ } i\text{Pr}_3\text{PSe})\text{Cu}\}^+$, 8].

^1H -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 2.47 \text{ ppm}$ (d,sept), $^3\text{J}(\text{H,H}) = 7.2 \text{ Hz}$, $^2\text{J}(\text{H,P}) = 10.4 \text{ Hz}$, $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$; $\delta = 1.24 \text{ ppm}$ (d,d), $^3\text{J}(\text{H,H}) = 7.1 \text{ Hz}$, $^3\text{J}(\text{H,P}) = 16.5 \text{ Hz}$, $\underline{\text{CH}}(\underline{\text{CH}_3})_2$;

^{13}C -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 26.53 \text{ ppm}$ (d), $^1\text{J}(\text{C,P}) = 36.3 \text{ Hz}$, $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$; $\delta = 18.22 \text{ ppm}$ (d), $^2\text{J}(\text{C,P}) = 2.5 \text{ Hz}$, $\underline{\text{CH}}(\underline{\text{CH}_3})_2$;

^{31}P -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 68.31 \text{ ppm}$ (s), $^1\text{J}(\text{P,Se}) = 629.5 \text{ Hz}$, $^1\text{J}(\text{C,P}) = 36.1 \text{ Hz}$;

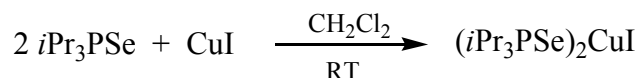
5.2.4.11 Darstellung von Triisopropylphosphanselenid-kupferiodid (26)



Im einem Schlenkrohr werden 0.8 g (3.34 mmol) Triisopropylphosphanselenid und 0.64 g (3.34 mmol) Kupfer(I)iodid vorgelegt und bei RT mit 10 ml Dichlormethan versetzt. Nach 20 h Rühren bei RT wird die Lösung über eine Umkehrfritte abfiltriert und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Man erhält Bis-(triisopropylphosphanselenid)-kupfer(I)iodid als leicht gelben Feststoff. Per Evaporationsmethode aus Dichlormethan konnten farblosse Einkristalle von Bis-(triisopropylphosphanselenid)-kupferiodid isoliert werden.

Ausbeute: 1.01 g (70.6%), (2.35 mmol);
 EA: $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{PSeCuI}$, $M = 429.65 \text{ g/mol}$, gefunden: %C 32.61, %H 6.72;
 berechnet: %C 25.16, %H 4.93;
 MS (FAB/NBA): m/z , poz. (%) = 733[$\{(i\text{Pr}_3\text{PSe})_2\text{Cu}_2\text{I}\}^+$, 24], 543[$\{(i\text{Pr}_3\text{PSe})_2\text{Cu}\}^+$, 100], 303[$\{(i\text{Pr}_3\text{PSe})\text{Cu}\}^+$, 12].
 ^{31}P -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 68.23 \text{ ppm (s)}$, $^1J(\text{P,Se}) = 631.1 \text{ Hz}$;

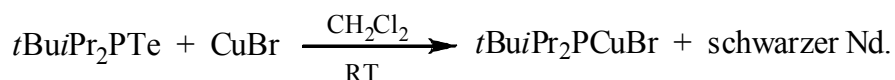
5.2.4.12 Darstellung von Bis(triisopropylphosphanselenid)-kupferiodid (29)



Im einem Schlenkrohr werden 0.8 g (3.34 mmol) Triisopropylphosphanselenid und 0.32 g (1.67 mmol) Kupfer(I)iodid vorgelegt und bei RT mit 10 ml Dichlormethan versetzt. Nach 20 h Rühren bei RT wird die Lösung über eine Umkehrfritte abfiltriert und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Man erhält Bis-(triisopropylphosphanselenid)-kupfer(I)iodid als gelben Feststoff. Per Evaporationsmethode aus Dichlormethan konnten farblosse Einkristalle von Bis-(triisopropylphosphanselenid)-kupferiodid isoliert werden.

Ausbeute: 1.08 g (97.3%), (1.61 mmol); Zp.: 76-77°C;
 EA: $\text{C}_{18}\text{H}_{42}\text{P}_2\text{Se}_2\text{CuI}$, $M = 668.85 \text{ g/mol}$, gefunden: %C 32.49, %H 6.39;
 berechnet: %C 32.32, %H 6.33;
 MS (FAB/NBA): m/z , poz. (%) = 733[$\{(i\text{Pr}_3\text{PSe})_2\text{Cu}_2\text{I}\}^+$, 16], 543[$\{(i\text{Pr}_3\text{PSe})_2\text{Cu}\}^+$, 100].
 ^1H -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 2.43 \text{ ppm (d, sept)}$, $^3J(\text{H,H}) = 7.1 \text{ Hz}$, $^2J(\text{H,P}) = 10.3 \text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$; $\delta = 1.23 \text{ ppm (d, d)}$, $^3J(\text{H,H}) = 7.1 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H,P}) = 16.5 \text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$;
 ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 26.21 \text{ ppm (d)}$, $^1J(\text{C,P}) = 36.4 \text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$; $\delta = 18.07 \text{ ppm (d)}$, $^2J(\text{C,P}) = 2.5 \text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$;
 ^{31}P -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 68.42 \text{ ppm (s)}$, $^1J(\text{P,Se}) = 637.8 \text{ Hz}$, $^1J(\text{C,P}) = 36.4 \text{ Hz}$;

5.2.4.13 Umsetzung von tert-Butyl-diisopropylphosphantellurid mit Kupferbromid

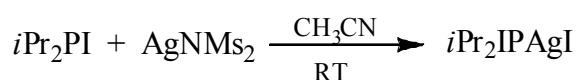


Im einem Schlenkrohr werden 0.60 g (2 mmol) *tert*-Butyl-diisopropylphosphantelurid und 0.28 g (2 mmol) Kupfer(I)bromid vorgelegt und bei RT mit 10 ml Dichlormethan versetzt. Sofort fällt ein schwarzer Feststoff aus. Nach 2 h Rühren bei RT wird der schwarze Feststoff über eine Umkehrfritte abgetrennt und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Die Bildung des gewünschten Produkt *tert*-Butyl-diisopropylphosphan-kupfer(I)bromid kann nur im ^{31}P -NMR-Spektrum nachgewiesen werden. Per Evaporationsmethode aus Dichlormethan konnten farblose Einkristalle von *tert*-Butyl-diisopropylphosphan-Kupferbromid isoliert werden.

^{31}P -NMR (CD_3CN): $\delta = 53.00$ ppm (s), $^1\text{J}(\text{P}, ^{125}\text{Te}) = 1575.6$ Hz, $\delta = 38.5$ ppm (s, breit)

5.2.5 Umsetzungen von R_2XP - und R_2XPSe -Verbindungen mit Silber(I)-Salzen

5.2.5.1 Umsetzung von Diisopropyliodophosphan mit Silberdimesylamid im Acetonitril

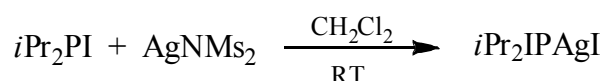


Im einem Schlenkrohr werden 0.48 g (2 mmol) Diisopropyliodophosphan und 0.56 g (2 mmol) Silberdimesylamid vorgelegt und bei RT mit 10 ml Acetonitril versetzt. Sofort fällt ein gelber Feststoff aus. Die Reaktionsmischung wird über das Wochenende stehen gelassen. Nach 2 Tagen sind orange farbene Kristalle gebildet, die durch X-Ray analysiert wurden. Man erhält die Struktur von Bis[diisopropyl(1-methyl-ketoimid)phosphan]-bis(μ_2 -iodo)-diiodo-diargentat(I).

Ausbeute: wenige gelbe Kristalle

^{31}P -NMR (CD_3CN): $\delta = 78.34$ ppm (s);

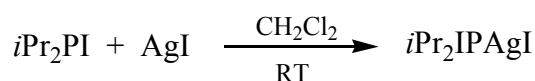
5.2.5.2 Umsetzung von Diisopropyliodophosphan mit Silberdimesylamid im Dichlormethan



Im einem Schlenkrohr werden 0.48 g (2 mmol) Diisopropylidodrophosphan und 0.56 g (2 mmol) Silberdimesylamid vorgelegt und bei RT mit 10 ml Dichlormethan versetzt. Die Reaktionlösung färbt sich gelb und nach Filtration von dem restlichen Niederschlag wird die Lösung im Vacuum konzentriert. Man erhält ein gelbes Feststoff von Diisopropylidodrophosphan-silberiodid Komplex.

^{31}P -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 91.83$ ppm (s, br);

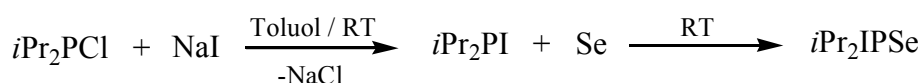
5.2.5.3 Umsetzung von Diisopropylidodrophosphan mit Silberiodid im Dichlormethan



Im einem Schlenkrohr werden 0.48 g (2 mmol) Diisopropylidodrophosphan und 0.47 g (2 mmol) Silberiodid vorgelegt und bei RT mit 10 ml Dichlormethan versetzt. Die Reaktionlösung färbt sich gelb und nach Filtration von dem restlichen Niederschlag wird die Lösung im Vacuum konzentriert. Man erhält hellgelbe Kristalle die einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen wurden. Als Produkt erhält man den Diisopropylidodrophosphan-silberiodid Komplex.

^{31}P -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 87.65$ ppm (s, br);

5.2.5.4 Darstellung von Diisopropylidodrophosphanselenid (48)

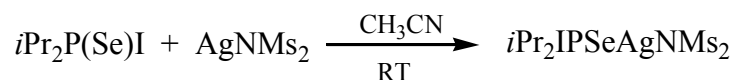


1.49 g (10 mmol) Natriumiodid wurden zunächst im Vacuum getrocknet und anschließend mit 25 ml Toluol und 0.76 g (5.0 mmol) Diisopropylchlorophosphan versetzt. Nach 24 Stunden Reaktionszeit wurde der Niederschlag (NaCl und NaI) entfernt, die Lösung bis auf die Hälfte eingedampft und 0.32 g (4.0 mmol) graues Selen zugegeben. Nach weiteren 24 Stunden Rühren wurde unverbrauchtes Selen abgetrennt, Toluol im Vacuum entfernt und der gebliche Rückstand aus Pentan umkristallisiert. Die erhaltenen gelben Einkristalle von Diisopropylido-phosphanselenid waren für die Röntgentrukturanalyse geeignet.

^{31}P -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 87.80$ ppm (s), $^1\text{J}(\text{P},\text{Se}) = 771.9$ Hz;

^{77}Se -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = -77.58$ ppm (d), $^1\text{J}(\text{Se},\text{P}) = 772.0$ Hz.

5.2.5.5 Umsetzung von Diisopropyliodophosphanselenid mit Silberdimesylamid



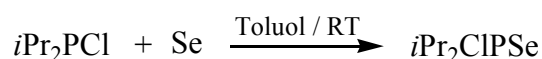
Im einem Schlenkrohr wurden 0.64 g (2 mmol) Diisopropyliodophosphanselenid und 0.56 g (2 mmol) Silberdimesylamid vorgelegt und bei RT mit 10 ml Acetonitril versetzt. Sofort fällt ein gelber Feststoff aus, der aber schwerlöslich in polaren und auch in unpolaren Lösungsmitteln ist.

Ausbeute: 1.04 g (86.6%); Zp.: 119°C;

EA: $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{AgIPNS}_2\text{O}_4\text{Se}$, $M = 603.20$ g/mol, gefunden: %C 12.02, %H 2.28; berechnet: %C 15.93, %H 3.34;

MS (FAB/NBA): m/z, poz. (%) = 925 [$\{(i\text{Pr}_2\text{IPSe})_2\text{AgNMs}_2\}^+$, 32], 515 [$\{(i\text{Pr}_2\text{IPSe})_2\text{Ag}(\text{NBA})\text{CH}_3\text{CN}\}^+$, 100], 307 [$\{(i\text{Pr}_2\text{IP})\text{Ag}(\text{NBA})\text{CH}_3\text{CN}\}^+$, 20]; 197 [$(i\text{Pr}_2\text{HPSe})^+$, 15], 154 [$(\text{NBA}+\text{H})^+$, 80].

5.2.5.6 Darstellung von Diisopropylchlorophosphanselenid (50)

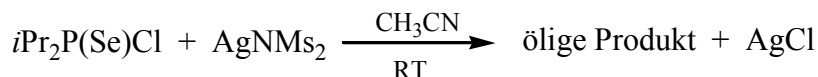


Zu 0.76 g (5.0 mmol) Diisopropylchlorophosphan in 20 ml Toluol wurden unter Rühren 0.40 g (5.1 mmol) graues Selen gegeben. Nach weiteren 24 Stunden wurde unverbrauchtes Selen abgetrennt, Toluol im Vacuum entfernt und das Diisopropylchlorophosphanselenid als öliges Produkt isoliert.

^{31}P -NMR (CDCl_3): $\delta = 126.80$ ppm (s), $^1\text{J}(\text{P},\text{Se}) = 826.0$ Hz;

^{77}Se -NMR (CDCl_3): $\delta = -229.60$ ppm (d), $^1\text{J}(\text{Se},\text{P}) = 826.0$ Hz.

5.2.5.7 Umsetzung von Diisopropylchlorophosphanselenid mit Silberdimesylamid



Im einem Schlenkrohr werden 0.64 g (2 mmol) Diisopropylchlorophosphanselenid und 0.56 g (2 mmol) Silberdimesylamid vorgelegt und bei RT mit 10 ml Acetonitril versetzt. Sofort fällt Silberchlorid als schwerlösliche grau-weisses Feststoff aus. Die Reaktionlösung wird im Vacuum konzentriert. Man erhält ein Öl die als $i\text{Pr}_2\text{P}(\text{Se})\text{-O-P}(\text{Se})i\text{Pr}_2$ nachgewiesen konnte.

MS (FAB/NBA): m/z , poz. (%) = 410 $[(i\text{Pr}_2\text{PSe})_2\text{O}]^+$, 85], 197 $[(i\text{Pr}_2\text{HPSe})^+$, 100];

^{31}P -NMR (CD_3CN): $\delta = 129.5$ ppm (s), $^1\text{J}(\text{P},\text{Se}) = 746.6$ Hz;

5.2.5.8 Umsetzung von Di-tert-butylchlorophosphan mit Selen

Im einem Schlenkrohr werden 0.45 g (2.73 mmol) Di-tert-butylchlorophosphan in 10 ml Acetonitril vorgelegt und mit 0.25 g (3.24 mmol) elementar Selen bei RT versetzt. Nach 24 Stunden wird der Überschuss von Selen über eine Umkehrfritte abgetrennt und im Ölpumpenvakuum von Lösemittelresten befreit.

^{31}P -NMR (CD_3CN): $\delta = 149.5$ ppm (s), $^1\text{J}(\text{P},\text{Se}) = 742.5$ Hz;

5.2.5.9 Umsetzung von Di-tert-butyltrimethylsilylphosphan mit Selen

Im einem Schlenkrohr werden 0.50 g (2.29 mmol) Di-tert-butyltrimethylsilylphosphan in 10 ml Acetonitril vorgelegt und mit 0.19 g (2.35 mmol) graues Selen bei RT versetzt. Nach 24 Stunden wird der Überschuss von Selen über eine Umkehrfritte abgetrennt und im Ölpumpenvakuum von Lösemittelresten befreit.

^{31}P -NMR (CDCl_3): $\delta = 74.95$ ppm (s), $^1\text{J}(\text{P},\text{Se}) = 189.7$ Hz;

5.2.5.10 Umsetzung von Di-*tert*-butyltrimethylsilylphosphan mit Selen und Silberdimesylamid

Im einem Schlenkrohr wurden 0.50 g (2.29 mmol) Di-*tert*-butyltrimethylsilylphosphan in 10 ml Acetonitril vorgelegt und mit 0.19 g (2.35 mmol) graues Selen bei RT versetzt. Sofort fällt ein braun Feststoff aus. Nach 2 Stunden wird der Feststoff über eine Umkehrfritte abgetrennt und das Lösemittel im Vakuum zum Hälfte entfernt. Nach 24 Stunden sind farblose Kristalle gebildet, die durch X-Ray analysiert wurden. Man erhält die Struktur von Di-*tert*-Butylphosphanselenid.

^{31}P -NMR (CDCl_3): $\delta = 67.04$ ppm (s), $^1\text{J}(\text{P},\text{Se}) = 698.5$ Hz;

^{31}P -NMR (CDCl_3): $\delta = 67.03$ ppm (d), $^1\text{J}(\text{P},\text{H}) = 411.3$ Hz;

5.2.6 Eigene Umsetzungen und Synthesen zur Halogenierung von Trialkylphosphanseleniden

5.2.6.1 Umsetzung von *tert*-Butyldiisopropylphosphanselenid mit Iod

In einem Schlenk-Rohr wurden 0.50 g (1.97 mmol) *tert*-Butyldiisopropylphosphanselenid in 30 ml Dichlormethan vorgelegt und mit 0.31 g (1.97 mmol) Iod versetzt. Nach 24 Stunden Rühren der rot-braunen Lösung bei RT wurde das Produkt $t\text{Bu}i\text{Pr}_2\text{PSeI}_2$ durch Versetzen der Lösung mit Pentan ausgefällt, über eine Umkehrfritte abgetrennt und im Ölpumpenvakuum von Lösemittelresten befreit. Per Evaporationsmethode aus Dichlormethan konnten orange-rote Einkristalle von *tert*-Butyldiisopropylphosphanselenodiiodid erhalten werden. Die Substanz ist sehr gut in chlorierten Alkanen und Ethern löslich, in Aromaten und Alkanen nahezu unlöslich.

Ausbeute: 0.69 g (85.90 %); Fp: 126-127°C;

EA: $\text{C}_{10}\text{H}_{23}\text{I}_2\text{PSe}$, $M = 507.01$ g/mol, gefunden: %C 23.88, %H 4.61, berechnet: %C 23.69, %H 4.57;

FT-Raman: 90 (0.4), 113 (10, νI_3^-), 159 (0.4, $\nu \text{Se-I-Se}$), 172 (0.3) cm^{-1} ;

MS (FAB/NBA): m/z , pos. (%) = 253 [86, $(t\text{Bu}i\text{Pr}_2\text{PSe})^+$], 380 [58, $(t\text{Bu}i\text{Pr}_2\text{PSeI})^+$], 57 [44, $(t\text{Bu})^+$], 633 [5, $\{(t\text{Bu}i\text{Pr}_2\text{PSe})_2\text{I}\}^+$]; m/z , neg. (%) = 280 [46, $(\text{NBA}+\text{I})^-$], 380 [14, $(\text{I}_3)^-$], 432 [8, $(2 \text{ NBA}+\text{I})^-$], 254 [4, $(\text{I}_2)^-$];

- $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 2.73$ ppm (m), $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$; $\delta = 1.40$ ppm (dd), $^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 3.0$ Hz, $^3\text{J}(\text{H}, \text{P}) = 7.1$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$; $\delta = 1.35$ ppm (d), $^3\text{J}(\text{H}, \text{P}) = 17.4$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$;
- $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 37.4$ ppm (d), $^1\text{J}(\text{C}, \text{P}) = 27.9$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$; $\delta = 28.8$ ppm (s), $\text{C}(\text{CH}_3)_3$; $\delta = 27.5$ ppm (d), $^1\text{J}(\text{C}, \text{P}) = 31.3$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$; $\delta = 19.3$ ppm (d), $^2\text{J}(\text{C}, \text{P}) = 3.6$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$; $\delta = 19.2$ ppm (d), $^2\text{J}(\text{C}, \text{P}) = 3.2$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$;
- $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 72.7$ ppm (s), $^1\text{J}(\text{P}, \text{Se}) = 565$ Hz;
- $^{31}\text{P-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 72.8$ ppm (s), $^1\text{J}(\text{P}, \text{Se}) = 567$ Hz;
- $^{77}\text{Se-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -61.25$ ppm (d), $^1\text{J}(\text{Se}, \text{P}) = 565.7$ Hz.

5.2.6.2 Umsetzung von *tert*-Butyldiisopropylphosphanselenid mit Iod-Überschuss

In einem Schlenk-Rohr werden 0.25 g (0.98 mmol) *tert*-Butyldiisopropylphosphanselenid in 20 ml Dichlormethan vorgelegt und mit 1.25 g (4.92 mmol) Iod versetzt. Sofort fällt ein rot-braun Niederschlag aus, und nach 24 Stunden Rühren bei RT wurde das Niederschlag über eine Umkehrfritte abgetrennt, mit Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum von Lösemittelresten befreit. Der schwerlösliche Niederschlag in Dichlormethan wurde im Lösungsmittel suspendiert, und nach wenigen Tagen wurden metallisch-glänzende grünschwärze Einkristalle von Diido-(*tert*-Butyldiisopropylphosphanselenid)-diiodid ($t\text{Bu}i\text{Pr}_2\text{PSeI}_4$) isoliert.

Ausbeute: 1.06 g (schwer löslicher Niederschlag); Fp: 108-109°C;

EA: $\text{C}_{10}\text{H}_{23}\text{I}_4\text{PSe}$, $M = 760.84$ g/mol, gefunden: %C 13.21, %H 2.48, berechnet: %C 15.79, %H 3.05;

FT-Raman: 111 (0.6), 166 (10) cm^{-1} (νI_2);

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 2.73$ ppm (m), $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$; $\delta = 1.40$ ppm (dd), $^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 3.0$ Hz, $^3\text{J}(\text{H}, \text{P}) = 7.1$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$; $\delta = 1.35$ ppm (d), $^3\text{J}(\text{H}, \text{P}) = 17.4$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$;

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 38.1$ ppm (d), $^1\text{J}(\text{C}, \text{P}) = 25.9$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$; $\delta = 28.9$ ppm (s), $\text{C}(\text{CH}_3)_3$; $\delta = 27.8$ ppm (d), $^1\text{J}(\text{C}, \text{P}) = 29.3$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$; $\delta = 19.4$ ppm (d), $^2\text{J}(\text{C}, \text{P}) = 2.0$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$; $\delta = 19.3$ ppm (s), $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$;

$^{31}\text{P-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 73.5$ ppm (s), $^1\text{J}(\text{P}, \text{Se}) = 526$ Hz;

$^{77}\text{Se-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 11.99$ ppm (d), $^1\text{J}(\text{Se}, \text{P}) = 538.7$ Hz.

NMR-Daten von $C_{10}H_{23}I_4PSe$ ($tBu_iPr_2PSeI_4$) -Kristalle

1H -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 2.73$ ppm (m), $\underline{CH}(CH_3)_2$; $\delta = 1.40$ ppm (dd), $^3J(H, H) = 3.0$ Hz, $^3J(H, P) = 7.1$ Hz, $\underline{CH}(\underline{CH}_3)_2$; $\delta = 1.35$ ppm (d), $^3J(H, P) = 17.4$ Hz, $C(\underline{CH}_3)_3$;

^{13}C -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 38.2$ ppm (d), $^1J(C, P) = 25.4$ Hz, $\underline{C}(CH_3)_3$; $\delta = 28.9$ ppm (s), $C(\underline{CH}_3)_3$; $\delta = 27.8$ ppm (d), $^1J(C, P) = 29.2$ Hz, $\underline{CH}(CH_3)_2$; $\delta = 19.4$ ppm (d), $^2J(C, P) = 2.1$ Hz, $\underline{CH}(\underline{CH}_3)_2$;

^{31}P -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 73.5$ ppm (s), $^1J(P, Se) = 525.4$ Hz;

^{77}Se -NMR ($CDCl_3$): kein Signal.

6 Verzeichnisse und Tabellen

6.1 Verzeichnis der nummerierten Verbindungen

$i\text{Pr}_3\text{PS}$ 1	AgNMs_2 2	$i\text{Pr}_3\text{PSAgNMs}_2$ 3	$i\text{Pr}_3\text{PSAgCl}$ 4
$(i\text{Pr}_3\text{PS})_2\text{AgNMs}_2$ 5	$(i\text{Pr}_3\text{PS})_2\text{AgSbF}_6$ 6	$i\text{Pr}_3\text{PSAgSbF}_6$ 7	$(i\text{Pr}_3\text{PS})_3\text{AgNMs}_2$ 8
$(i\text{Pr}_3\text{PS})_3\text{AgSbF}_6$ 9	$i\text{Pr}_3\text{PSCuCl}$ 10	$i\text{Pr}_3\text{PSCuBr}$ 11	$i\text{Pr}_3\text{PSCuI}$ 12
$(i\text{Pr}_3\text{PS})_2\text{CuCl}$ 13	$(i\text{Pr}_3\text{PS})_2\text{CuBr}$ 14	$(i\text{Pr}_3\text{PS})_2\text{CuI}$ 15	$i\text{Pr}_3\text{PSe}$ 16
$(i\text{Pr}_3\text{PSe})\text{AgNMs}_2$ 17	$i\text{Pr}_3\text{PSeAgSbF}_6$ 18	$(i\text{Pr}_3\text{PSe})_2\text{AgNMs}_2$ 19	$(i\text{Pr}_3\text{PSe})_2\text{AgSbF}_6$ 20
$(i\text{Pr}_3\text{PSe})_3\text{AgNMs}_2$ 21	$(i\text{Pr}_3\text{PSe})_3\text{AgSbF}_6$ 22	$(i\text{Pr}_3\text{PSe})_3\text{AgSiF}_5$ 23	$i\text{Pr}_3\text{PSeCuCl}$ 24
$i\text{Pr}_3\text{PSeCuBr}$ 25	$i\text{Pr}_3\text{PSeCuI}$ 26	$(i\text{Pr}_3\text{PSe})_2\text{CuCl}$ 27	$(i\text{Pr}_3\text{PSe})_2\text{CuBr}$ 28
$(i\text{Pr}_3\text{PSe})_2\text{CuI}$ 29	$i\text{Pr}_3\text{PTe}$ 30	$i\text{Pr}_3\text{PTeAgNMs}_2$ 31	$i\text{Pr}_3\text{PTeAgSbF}_6$ 32
$(i\text{Pr}_3\text{PTe})_2\text{AgNMs}_2$ 33	$(i\text{Pr}_3\text{PTe})_2\text{AgSbF}_6$ 34	$(i\text{Pr}_3\text{PTe})_3\text{AgNMs}_2$ 35	$(i\text{Pr}_3\text{PTe})_3\text{AgSbF}_6$ 36

$i\text{Pr}_3\text{PTeAgI}$ 37	$(i\text{Pr}_3\text{PTe})_2\text{AgI}$ 38	$i\text{Pr}_3\text{PTeAgBr}$ 39	$(i\text{Pr}_3\text{PTe})_2\text{AgBr}$ 40
$i\text{Pr}_3\text{PTeAgCl}$ 41	$(i\text{Pr}_3\text{PTe})_2\text{AgCl}$ 42	$t\text{Bu}i\text{Pr}_2\text{PTe}$ 43	$t\text{Bu}i\text{Pr}_2\text{PTeCuBr}$ 44
$t\text{Bu}i\text{Pr}_2\text{PCuBr}$ 45	$i\text{Pr}_2\text{PCl}$ 46	$i\text{Pr}_2\text{PI}$ 47	$i\text{Pr}_2\text{PSe}$ 48
$i\text{Pr}_2\text{PSeAgNMs}_2$ 49	$i\text{Pr}_2\text{PClSe}$ 50	$(i\text{Pr}_2\text{PSe})_2\text{O}$ 51	
$[i\text{Pr}_2(\text{CH}_3\text{C}=\text{NH}_2)\text{PAgI}_2]_2$ 52	$i\text{Pr}_2\text{PIAgI}$ 53	$t\text{Bu}_2\text{SiMe}_3\text{P}$ 54	
$t\text{Bu}_2\text{PHSe}$ 55	$t\text{Bu}i\text{Pr}_2\text{PSe}$ 56	$t\text{Bu}i\text{Pr}_2\text{PSeI}_2$ 57	$t\text{Bu}i\text{Pr}_2\text{PSeI}_4$ 58

6.2 Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

z. B.	zum Beispiel	bzw.	beziehungsweise	z. T.	zum Teil
usw.	und so weiter	u. U.	unter Umständen	ca.	<i>circa</i>
z. V.	zum Vergleich	s.	siehe	s. u.	siehe unten
eq.	Äquivalent	aq.	wässriger Lösung	et al.	und Mitarbeiter
<	Winkel	RT	Raumtemperatur	T	Temperatur
Θ	Torsionswinkel	h	Stunde	d	Tag
I	Intensität	d()	Abstand	neg.	negativ
pos.	positiv	$\Delta d()$	Abstandsdifferenz	F. p.	Schmelzpunkt
Z. p.	Zerzetzungspunkt	min.	Minute		mmol. Millimol
mbar.	Millibar	°	Grad(Winkel)	°C	Grad Celsius
nm	Nanometer	pm	Picometer	v	Schwingung
ppm	<i>parts per million</i>	g	Gramm	M	Molmasse
mol	Mol	ml	Milliliter	m/z	Masse/Ladung-Quotient
Hz	Hertz	MHz	Megahertz	δ	chemische Verschiebung
NMR	Kernresonanz	EA	Elementaranalyse	IR	Infrarot
MS	Massenspektrometrie	FAB	<i>fast atom bombardment</i>		
s	Singulett	br	breit	t	Triplett
d	Dublett	tert	tertiär	<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl
<i>i</i> Pr	Isopropyl	L	Ligand	THT	Tetrahydrothiophen
NMS ₂	Dimesylamid	i.d.R.	in der Regel		

6.3 Kristallographische Daten

Tabelle 6.3.1 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für *i*Pr₃PSAgNMs₂ (**3**)

Identification code	loboda
Empirical formula	C ₂₂ H ₅₄ Ag ₂ N ₂ O ₈ P ₂ S ₆
Formula weight	944.71
Temperature	133(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2(1)/n
Unit cell dimensions	a = 1707.96(12) pm α = 90° b = 996.14(8) pm β = 93.610(3)° c = 2219.20(16) pm γ = 90°
Volume	3.7682(5) nm ³
Z	4
Density (calculated)	1.665 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.499 mm ⁻¹
F(000)	1936
Crystal size	0.31 x 0.27 x 0.17 mm ³
Theta range for data collection	1.55 to 30.54°
Index ranges	-24 ≤ h ≤ 24, -14 ≤ k ≤ 14, -31 ≤ l ≤ 31
Reflections collected	79518
Independent reflections	11515 [R(int) = 0.0345]
Completeness to theta = 30.00°	99.9 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.7847 and 0.6974
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	11515 / 0 / 395
Goodness-of-fit on F ²	1.057
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0324, wR2 = 0.0783
R indices (all data)	R1 = 0.0497, wR2 = 0.0844
Largest diff. peak and hole	1505 and -1240 e.nm ⁻³

Tabelle 6.3.2 Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkeln [°] für *i*Pr₃PSAgNMs₂ (**3**)

Ag(1)-N(1)	221.99(18)	P(2)-C(16)	182.3(3)
Ag(1)-S(2)	250.04(6)	P(2)-C(13)	182.6(2)
Ag(1)-S(1)	268.48(6)	P(2)-C(10)	183.0(2)
Ag(1)-Ag(2)	307.87(3)	P(2)-S(2)	202.98(8)
Ag(2)-N(2)	222.52(19)	S(3)-O(1)	144.18(17)
Ag(2)-S(1)	250.54(6)	S(3)-O(2)	144.20(18)
Ag(2)-S(2)	267.25(6)	S(3)-N(1)	161.10(19)
P(1)-C(7)	183.0(2)	S(3)-C(22)	175.5(2)
P(1)-C(1)	183.4(2)	S(4)-O(4)	143.89(17)
P(1)-C(4)	183.8(2)	S(4)-O(3)	143.89(19)
P(1)-S(1)	202.41(8)	S(4)-N(1)	161.86(19)

S(4)-C(19)	175.8(2)	S(6)-O(7)	143.2(2)
S(5)-O(5)	143.74(18)	S(6)-O(8)	144.9(2)
S(5)-O(6)	143.84(19)	S(6)-N(2)	161.5(2)
S(5)-N(2)	161.4(2)	S(6)-C(21)	176.2(3)
S(5)-C(20)	176.2(2)		
N(1)-Ag(1)-S(2)	136.19(5)	O(1)-S(3)-O(2)	117.25(11)
N(1)-Ag(1)-S(1)	114.40(5)	O(1)-S(3)-N(1)	105.57(10)
S(2)-Ag(1)-S(1)	107.066(19)	O(2)-S(3)-N(1)	112.15(10)
N(1)-Ag(1)-Ag(2)	160.66(5)	O(1)-S(3)-C(22)	107.00(12)
S(2)-Ag(1)-Ag(2)	56.095(15)	O(2)-S(3)-C(22)	107.91(12)
S(1)-Ag(1)-Ag(2)	50.973(13)	N(1)-S(3)-C(22)	106.36(11)
N(2)-Ag(2)-S(1)	134.31(5)	O(4)-S(4)-O(3)	117.89(12)
N(2)-Ag(2)-S(2)	117.51(5)	O(4)-S(4)-N(1)	112.02(10)
S(1)-Ag(2)-S(2)	107.295(19)	O(3)-S(4)-N(1)	105.78(11)
N(2)-Ag(2)-Ag(1)	166.34(5)	O(4)-S(4)-C(19)	106.79(11)
S(1)-Ag(2)-Ag(1)	56.354(14)	O(3)-S(4)-C(19)	107.49(12)
S(2)-Ag(2)-Ag(1)	50.943(13)	N(1)-S(4)-C(19)	106.24(11)
C(7)-P(1)-C(1)	105.90(10)	O(5)-S(5)-O(6)	118.02(12)
C(7)-P(1)-C(4)	106.94(10)	O(5)-S(5)-N(2)	105.23(10)
C(1)-P(1)-C(4)	115.03(10)	O(6)-S(5)-N(2)	111.67(11)
C(7)-P(1)-S(1)	112.88(7)	O(5)-S(5)-C(20)	106.87(13)
C(1)-P(1)-S(1)	110.16(7)	O(6)-S(5)-C(20)	107.78(12)
C(4)-P(1)-S(1)	106.06(8)	N(2)-S(5)-C(20)	106.64(13)
C(16)-P(2)-C(13)	107.68(11)	O(7)-S(6)-O(8)	117.64(16)
C(16)-P(2)-C(10)	108.02(18)	O(7)-S(6)-N(2)	111.54(12)
C(13)-P(2)-C(10)	111.50(11)	O(8)-S(6)-N(2)	104.90(11)
C(16)-P(2)-S(2)	110.56(16)	O(7)-S(6)-C(21)	107.57(15)
C(13)-P(2)-S(2)	108.16(8)	O(8)-S(6)-C(21)	108.10(14)
C(10)-P(2)-S(2)	110.89(8)	N(2)-S(6)-C(21)	106.53(13)
P(1)-S(1)-Ag(2)	100.51(3)	S(3)-N(1)-S(4)	121.16(11)
P(1)-S(1)-Ag(1)	115.15(3)	S(3)-N(1)-Ag(1)	116.95(10)
Ag(2)-S(1)-Ag(1)	72.673(16)	S(4)-N(1)-Ag(1)	119.54(10)
P(2)-S(2)-Ag(1)	102.53(3)	S(5)-N(2)-S(6)	120.57(12)
P(2)-S(2)-Ag(2)	107.29(3)	S(5)-N(2)-Ag(2)	119.47(10)
Ag(1)-S(2)-Ag(2)	72.962(16)	S(6)-N(2)-Ag(2)	115.53(10)

Tabelle 6.3.3 Wasserstoffkontakte für $i\text{Pr}_3\text{PSAgNMs}_2$ (**3**) [pm]/[°]

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(2)-H(2B)...O(1)#1	98	259	352.4(3)	159.1
C(7)-H(7)...S(3)#1	100	317	400.3(2)	141.2
C(7)-H(7)...O(1)#1	100	281	355.4(3)	132.0
C(12)-H(12B)...O(5)#2	98	258	349.4(4)	156.1
C(17)-H(17C)...S(5)#2	98	305	392.0(5)	149.0
C(17)-H(17C)...O(5)#2	98	292	368.1(5)	135.4
C(18)-H(18A)...O(5)#2	98	268	344.0(3)	134.6
C(12)-H(12C)...O(3)#3	98	272	365.2(3)	159.7
C(14)-H(14B)...O(3)#3	98	285	355.7(3)	130.1
C(13)-H(13)...O(7)#4	100	234	319.1(3)	141.7
C(17)-H(17B)...O(7)#4	98	271	343.1(4)	130.7
C(5)-H(5C)...O(8)#5	98	259	347.3(3)	150.7
C(2)-H(2A)...O(8)#5	98	277	373.6(4)	168.9
C(19)-H(19C)...O(6)#6	98	288	384.0(3)	167.0
C(4)-H(4)...O(4)#7	100	278	364.3(3)	144.2

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

#1 $x, y-1, z$ #2 $x, y+1, z$ #3 $-x+3/2, y+1/2, -z+1/2$ #4 $-x+2, -y+2, -z+1$ #5 $-x+5/2, y-1/2, -z+1/2$ #6 $x-1/2, -y+3/2, z-1/2$ #7 $-x+2, -y+2, -z$

Tabelle 6.3.4 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für $i\text{Pr}_3\text{PSAgCl}$ (**4**)

Identification code	steluta	
Empirical formula	$\text{C}_{36} \text{H}_{84} \text{Ag}_4 \text{Cl}_4 \text{P}_4 \text{S}_4$	
Formula weight	1342.43	
Temperature	133(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	I222	
Unit cell dimensions	$a = 1316.69(8) \text{ pm}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 1439.98(10) \text{ pm}$	$\beta = 90^\circ$
	$c = 1493.16(10) \text{ pm}$	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$2.8310(3) \text{ nm}^3$	
Z	2	
Density (calculated)	1.575 Mg/m^3	
Absorption coefficient	1.836 mm^{-1}	
F(000)	1360	
Crystal size	$0.18 \times 0.17 \times 0.16 \text{ mm}^3$	
Theta range for data collection	$1.96 \text{ to } 30.03^\circ$	
Index ranges	$-18 \leq h \leq 18, -20 \leq k \leq 20, -21 \leq l \leq 21$	

Reflections collected	26422
Independent reflections	4168 [R(int) = 0.0348]
Completeness to theta = 30.00°	99.9 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.7461 and 0.6437
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4168 / 0 / 124
Goodness-of-fit on F ²	0.950
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0218, wR2 = 0.0404
R indices (all data)	R1 = 0.0278, wR2 = 0.0415
Absolute structure parameter	0.014(16)
Largest diff. peak and hole	537 and -328 e.nm ⁻³

Tabelle 6.3.5 Bindungslängen [pm] und –winkeln [°] für *i*Pr₃PSAgCl (**4**)

Ag-S	245.21(5)	P-C(4)	183.1(2)
Ag-Cl#1	263.39(5)	P-C(7)	183.6(2)
Ag-Cl#2	263.80(5)	C(1)-C(2)	152.0(3)
Ag-Cl	267.46(5)	C(1)-C(3)	153.5(3)
Cl-Ag#1	263.38(5)	C(4)-C(6)	151.4(3)
Cl-Ag#2	263.80(5)	C(4)-C(5)	152.7(3)
S-P	199.61(7)	C(7)-C(9)	152.0(3)
P-C(1)	183.1(2)	C(7)-C(8)	152.9(4)
S-Ag-Cl#1	125.803(18)	C(1)-P-S	107.20(7)
S-Ag-Cl#2	126.954(17)	C(4)-P-S	112.02(7)
Cl#1-Ag-Cl#2	90.326(16)	C(7)-P-S	111.36(8)
S-Ag-Cl	111.663(18)	C(2)-C(1)-C(3)	110.9(2)
Cl#1-Ag-Cl	97.977(13)	C(2)-C(1)-P	113.19(15)
Cl#2-Ag-Cl	97.587(14)	C(3)-C(1)-P	115.44(16)
Ag#1-Cl-Ag#2	87.881(15)	C(6)-C(4)-C(5)	111.8(2)
Ag#1-Cl-Ag	82.019(13)	C(6)-C(4)-P	113.70(16)
Ag#2-Cl-Ag	82.392(14)	C(5)-C(4)-P	113.82(15)
P-S-Ag	104.63(3)	C(9)-C(7)-C(8)	111.1(2)
C(1)-P-C(4)	113.76(10)	C(9)-C(7)-P	111.59(15)
C(1)-P-C(7)	106.09(10)	C(8)-C(7)-P	110.36(18)
C(4)-P-C(7)	106.31(10)		

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

#1 -x,-y+2,z #2 -x,y,-z+1

Tabelle 6.3.6 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für $(iPr_3PS)_2AgNMs_2$ (**5**)

Identification code	sulita	
Empirical formula	C ₂₀ H ₄₈ Ag N O ₄ P ₂ S ₄	
Formula weight	664.64	
Temperature	133(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)	
Unit cell dimensions	a = 929.40(4) pm	$\alpha = 90^\circ$
	b = 3287.32(15) pm	$\beta = 94.787(1)^\circ$
	c = 2023.23(9) pm	$\gamma = 90^\circ$
Volume	6.1599(5) nm ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.433 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.054 mm ⁻¹	
F(000)	2784	
Crystal size	0.29 x 0.20 x 0.14 mm ³	
Theta range for data collection	1.18 to 26.37°	
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -41 ≤ k ≤ 41, -25 ≤ l ≤ 25	
Reflections collected	101491	
Independent reflections	25171 [R(int) = 0.1021]	
Completeness to theta = 26.37°	100.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.8664 and 0.7497	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	25171 / 1 / 653	
Goodness-of-fit on F ²	1.069	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0884, wR2 = 0.2331	
R indices (all data)	R1 = 0.1727, wR2 = 0.2820	
Absolute structure parameter	0.37(4)	
Largest diff. peak and hole	2692 and -1919 e.nm ⁻³	

Tabelle 6.3.7 Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkeln [°] für $(iPr_3PS)_2AgNMs_2$ **(5)**

Ag(1)-N(1)	2.347(10)	P(21)-C(211)	1.80(3)
Ag(1)-S(11)	2.472(5)	P(21)-C(217)	1.805(18)
Ag(1)-S(12)	2.522(4)	P(21)-C(214)	1.828(15)
Ag(4)-N(4)	2.335(10)	P(21)-S(22)	1.993(5)
Ag(4)-S(41)	2.427(5)	P(22)-C(224)	1.86(2)
Ag(4)-S(42)	2.483(3)	P(22)-C(227)	1.89(2)
P(11)-C(112)	1.81(2)	P(22)-C(221)	1.91(2)
P(11)-C(114)	1.843(15)	P(22)-S(21)	1.929(8)
P(11)-C(117)	1.847(13)	P(31)-C(317)	1.76(2)
P(11)-S(12)	1.995(5)	P(31)-C(314)	1.80(2)

P(31)-C(311)	1.816(15)	S(23)-C(21)	1.740(16)
P(31)-S(32)	1.983(5)	S(24)-O(21)	1.410(12)
P(32)-C(327)	1.752(15)	S(24)-O(22)	1.455(9)
P(32)-C(324)	1.821(18)	S(24)-N(2)	1.604(11)
P(32)-C(321)	1.840(18)	S(24)-C(22)	1.700(17)
P(32)-S(31)	2.013(6)	S(31)-Ag(3)	2.467(5)
P(41)-C(411)	1.769(16)	S(32)-Ag(3)	2.511(4)
P(41)-C(417)	1.828(14)	S(33)-O(32)	1.424(13)
P(41)-C(414)	1.884(14)	S(33)-O(31)	1.448(13)
P(41)-S(42)	2.005(4)	S(33)-N(3)	1.575(13)
P(42)-C(424)	1.77(3)	S(33)-C(32)	1.803(18)
P(42)-C(421)	1.87(2)	S(34)-O(34)	1.445(11)
P(42)-C(427)	1.928(19)	S(34)-O(33)	1.449(11)
P(42)-S(41)	1.989(6)	S(34)-N(3)	1.577(13)
S(11)-P(12)	1.983(8)	S(34)-C(31)	1.809(16)
S(13)-O(14)	1.442(11)	S(43)-O(41)	1.431(12)
S(13)-O(13)	1.456(11)	S(43)-O(42)	1.440(10)
S(13)-N(1)	1.604(11)	S(43)-N(4)	1.593(12)
S(13)-C(12)	1.753(15)	S(43)-C(42)	1.777(17)
S(14)-O(12)	1.443(10)	S(44)-O(43)	1.448(11)
S(14)-O(11)	1.450(11)	S(44)-O(44)	1.471(12)
S(14)-N(1)	1.597(11)	S(44)-N(4)	1.593(12)
S(14)-C(11)	1.744(14)	S(44)-C(41)	1.775(17)
S(21)-Ag(2)	2.437(5)	Ag(2)-N(2)	2.342(10)
S(22)-Ag(2)	2.506(4)	Ag(3)-N(3)	2.413(11)
S(23)-O(23)	1.413(12)	P(12)-C(127)	1.74(2)
S(23)-O(24)	1.426(13)	P(12)-C(121)	1.92(2)
S(23)-N(2)	1.611(11)	P(12)-C(124)	2.02(2)
N(1)-Ag(1)-S(11)	131.8(3)	C(117)-P(11)-S(12)	111.2(5)
N(1)-Ag(1)-S(12)	104.5(3)	C(211)-P(21)-C(217)	110.3(10)
S(11)-Ag(1)-S(12)	123.61(14)	C(211)-P(21)-C(214)	109.4(10)
N(4)-Ag(4)-S(41)	133.1(3)	C(217)-P(21)-C(214)	105.7(7)
N(4)-Ag(4)-S(42)	100.8(3)	C(211)-P(21)-S(22)	111.8(8)
S(41)-Ag(4)-S(42)	125.55(14)	C(217)-P(21)-S(22)	108.7(6)
C(112)-P(11)-C(114)	109.8(8)	C(214)-P(21)-S(22)	110.8(5)
C(112)-P(11)-C(117)	109.5(8)	C(224)-P(22)-C(227)	95.6(11)
C(114)-P(11)-C(117)	106.7(6)	C(224)-P(22)-C(221)	110.5(10)
C(112)-P(11)-S(12)	110.1(7)	C(227)-P(22)-C(221)	114.2(10)
C(114)-P(11)-S(12)	109.5(5)	C(224)-P(22)-S(21)	105.5(9)

C(227)-P(22)-S(21)	122.8(9)	N(1)-S(14)-C(11)	108.6(6)
C(221)-P(22)-S(21)	107.0(7)	P(22)-S(21)-Ag(2)	107.8(3)
C(317)-P(31)-C(314)	107.8(9)	P(21)-S(22)-Ag(2)	113.24(19)
C(317)-P(31)-C(311)	107.5(8)	O(23)-S(23)-O(24)	116.3(7)
C(314)-P(31)-C(311)	111.3(8)	O(23)-S(23)-N(2)	113.5(7)
C(317)-P(31)-S(32)	110.8(7)	O(24)-S(23)-N(2)	106.6(7)
C(314)-P(31)-S(32)	107.0(7)	O(23)-S(23)-C(21)	107.5(8)
C(311)-P(31)-S(32)	112.4(5)	O(24)-S(23)-C(21)	107.4(8)
C(327)-P(32)-C(324)	111.1(8)	N(2)-S(23)-C(21)	104.9(7)
C(327)-P(32)-C(321)	104.6(7)	O(21)-S(24)-O(22)	118.1(7)
C(324)-P(32)-C(321)	109.5(8)	O(21)-S(24)-N(2)	106.1(6)
C(327)-P(32)-S(31)	109.8(5)	O(22)-S(24)-N(2)	110.6(6)
C(324)-P(32)-S(31)	110.7(6)	O(21)-S(24)-C(22)	109.4(8)
C(321)-P(32)-S(31)	111.0(6)	O(22)-S(24)-C(22)	107.8(7)
C(411)-P(41)-C(417)	112.1(7)	N(2)-S(24)-C(22)	103.9(7)
C(411)-P(41)-C(414)	106.9(7)	P(32)-S(31)-Ag(3)	106.9(2)
C(417)-P(41)-C(414)	105.2(6)	P(31)-S(32)-Ag(3)	112.9(2)
C(411)-P(41)-S(42)	114.1(5)	O(32)-S(33)-O(31)	117.7(8)
C(417)-P(41)-S(42)	108.1(4)	O(32)-S(33)-N(3)	114.0(7)
C(414)-P(41)-S(42)	110.1(5)	O(31)-S(33)-N(3)	104.7(7)
C(424)-P(42)-C(421)	127.5(12)	O(32)-S(33)-C(32)	105.9(8)
C(424)-P(42)-C(427)	96.4(11)	O(31)-S(33)-C(32)	107.6(9)
C(421)-P(42)-C(427)	102.8(9)	N(3)-S(33)-C(32)	106.4(8)
C(424)-P(42)-S(41)	104.4(10)	O(34)-S(34)-O(33)	115.6(7)
C(421)-P(42)-S(41)	113.1(8)	O(34)-S(34)-N(3)	112.1(7)
C(427)-P(42)-S(41)	110.7(6)	O(33)-S(34)-N(3)	107.7(7)
P(12)-S(11)-Ag(1)	105.8(2)	O(34)-S(34)-C(31)	105.7(7)
P(11)-S(12)-Ag(1)	108.73(18)	O(33)-S(34)-C(31)	108.7(7)
O(14)-S(13)-O(13)	117.1(6)	N(3)-S(34)-C(31)	106.6(7)
O(14)-S(13)-N(1)	112.2(6)	P(42)-S(41)-Ag(4)	106.6(2)
O(13)-S(13)-N(1)	105.6(6)	P(41)-S(42)-Ag(4)	111.20(18)
O(14)-S(13)-C(12)	104.7(7)	O(41)-S(43)-O(42)	116.0(7)
O(13)-S(13)-C(12)	109.6(7)	O(41)-S(43)-N(4)	105.3(6)
N(1)-S(13)-C(12)	107.2(7)	O(42)-S(43)-N(4)	113.8(6)
O(12)-S(14)-O(11)	115.8(6)	O(41)-S(43)-C(42)	105.9(7)
O(12)-S(14)-N(1)	111.3(6)	O(42)-S(43)-C(42)	108.0(7)
O(11)-S(14)-N(1)	109.0(6)	N(4)-S(43)-C(42)	107.3(7)
O(12)-S(14)-C(11)	106.3(6)	O(43)-S(44)-O(44)	118.4(7)
O(11)-S(14)-C(11)	105.4(7)	O(43)-S(44)-N(4)	107.0(6)

O(44)-S(44)-N(4)	110.4(7)	S(24)-N(2)-Ag(2)	111.3(5)
O(43)-S(44)-C(41)	106.4(8)	S(23)-N(2)-Ag(2)	122.5(6)
O(44)-S(44)-C(41)	105.8(7)	S(33)-N(3)-S(34)	122.6(8)
N(4)-S(44)-C(41)	108.4(7)	S(33)-N(3)-Ag(3)	111.2(6)
N(2)-Ag(2)-S(21)	132.2(3)	S(34)-N(3)-Ag(3)	118.0(6)
N(2)-Ag(2)-S(22)	102.3(3)	S(43)-N(4)-S(44)	121.5(7)
S(21)-Ag(2)-S(22)	125.39(16)	S(43)-N(4)-Ag(4)	112.6(6)
N(3)-Ag(3)-S(31)	129.9(3)	S(44)-N(4)-Ag(4)	122.8(6)
N(3)-Ag(3)-S(32)	104.2(3)	C(127)-P(12)-C(121)	107.2(10)
S(31)-Ag(3)-S(32)	125.86(15)	C(127)-P(12)-S(11)	116.7(10)
S(14)-N(1)-S(13)	121.2(6)	C(121)-P(12)-S(11)	108.2(7)
S(14)-N(1)-Ag(1)	117.7(5)	C(127)-P(12)-C(124)	110.5(9)
S(13)-N(1)-Ag(1)	114.4(5)	C(121)-P(12)-C(124)	94.8(9)
S(24)-N(2)-S(23)	122.1(7)	S(11)-P(12)-C(124)	116.8(6)

Tabelle 6.3.8 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für $(i\text{Pr}_3\text{PS})_2\text{AgSbF}_6$ (**6**)

Identification code	par	
Empirical formula	$\text{C}_{18} \text{H}_{42} \text{Ag F}_6 \text{P}_2 \text{S}_2 \text{Sb}$	
Formula weight	728.20	
Temperature	133(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/n	
Unit cell dimensions	$a = 877.86(6) \text{ pm}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 2338.01(18) \text{ pm}$	$\beta = 93.280(3)^\circ$
	$c = 1344.93(10) \text{ pm}$	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$2.7559(3) \text{ nm}^3$	
Z	4	
Density (calculated)	1.755 Mg/m^3	
Absorption coefficient	2.004 mm^{-1}	
F(000)	1456	
Crystal size	$0.44 \times 0.39 \times 0.24 \text{ mm}^3$	
Theta range for data collection	$1.74 \text{ to } 30.55^\circ$	
Index ranges	$-12 \leq h \leq 12, -32 \leq k \leq 33, -18 \leq l \leq 19$	
Reflections collected	56342	
Independent reflections	8432 [$R(\text{int}) = 0.0230$]	
Completeness to $\theta = 30.00^\circ$	99.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7461 and 0.6301	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	8432 / 0 / 283	
Goodness-of-fit on F^2	1.032	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0176, wR2 = 0.0421$	
R indices (all data)	$R1 = 0.0217, wR2 = 0.0435$	
Largest diff. peak and hole	816 and -347 e.nm^{-3}	

Tabelle 6.3.9 Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkeln [°] für $(i\text{Pr}_3\text{PS})_2\text{AgSbF}_6$ (**6**)

Sb-F(1)	186.53(11)	P(1)-C(7)	183.25(13)
Sb-F(5)	186.79(10)	P(1)-C(4)	183.45(13)
Sb-F(6)	186.80(11)	P(1)-C(1)	183.79(13)
Sb-F(4)	187.41(9)	P(1)-S(1)	201.81(4)
Sb-F(2)	187.46(11)	P(2)-C(10)	182.87(13)
Sb-F(3)	187.76(9)	P(2)-C(13)	183.94(14)
Ag-S(2)	238.71(4)	P(2)-C(16)	184.00(14)
Ag-S(1)	239.15(4)	P(2)-S(2)	202.14(5)
F(1)-Sb-F(5)	89.85(6)	S(2)-Ag-S(1)	176.969(14)
F(1)-Sb-F(6)	91.12(7)	C(7)-P(1)-C(4)	106.30(6)
F(5)-Sb-F(6)	178.99(7)	C(7)-P(1)-C(1)	107.69(6)
F(1)-Sb-F(4)	90.30(5)	C(4)-P(1)-C(1)	114.83(6)
F(5)-Sb-F(4)	90.72(5)	C(7)-P(1)-S(1)	110.97(4)
F(6)-Sb-F(4)	89.56(5)	C(4)-P(1)-S(1)	111.18(4)
F(1)-Sb-F(2)	178.68(6)	C(1)-P(1)-S(1)	105.88(4)
F(5)-Sb-F(2)	88.91(6)	C(10)-P(2)-C(13)	107.43(6)
F(6)-Sb-F(2)	90.12(7)	C(10)-P(2)-C(16)	109.57(6)
F(4)-Sb-F(2)	90.17(5)	C(13)-P(2)-C(16)	109.12(7)
F(1)-Sb-F(3)	89.17(5)	C(10)-P(2)-S(2)	107.45(5)
F(5)-Sb-F(3)	89.96(5)	C(13)-P(2)-S(2)	109.38(5)
F(6)-Sb-F(3)	89.77(5)	C(16)-P(2)-S(2)	113.70(5)
F(4)-Sb-F(3)	179.14(5)	P(1)-S(1)-Ag	111.421(17)
F(2)-Sb-F(3)	90.38(5)	P(2)-S(2)-Ag	108.487(18)

Tabelle 6.3.10 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für $(i\text{Pr}_3\text{PS})_3\text{AgSbF}_6$ (**9**)

Identification code	trand	
Empirical formula	C ₂₇ H ₆₃ Ag F ₆ P ₃ S ₃ Sb	
Formula weight	920.48	
Temperature	133(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/c	
Unit cell dimensions	a = 851.52(6) pm	α = 90°
	b = 1977.77(14) pm	β = 91.329(3)°
	c = 2343.95(16) pm	γ = 90°
Volume	3.9464(5) nm ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.549 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.507 mm ⁻¹	

F(000)	1880
Crystal size	0.32 x 0.22 x 0.18 mm ³
Theta range for data collection	1.35 to 30.53°
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -28 ≤ k ≤ 28, -33 ≤ l ≤ 33
Reflections collected	84193
Independent reflections	12059 [R(int) = 0.0381]
Completeness to theta = 30.00°	100.0 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.7461 and 0.6301
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	12059 / 0 / 388
Goodness-of-fit on F ²	0.997
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0248, wR2 = 0.0554
R indices (all data)	R1 = 0.0409, wR2 = 0.0590
Largest diff. peak and hole	1211 and -517 e.nm ⁻³

Tabelle 6.3.11 Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkeln [°] für (iPr₃PS)₃AgSbF₆

(9)

Sb-F(5)	185.88(13)	P(1)-C(7)	183.76(17)
Sb-F(6)	186.27(12)	P(1)-S(1)	200.26(6)
Sb-F(3)	186.28(14)	P(2)-C(10)	182.68(18)
Sb-F(2)	186.33(14)	P(2)-C(16)	182.91(18)
Sb-F(4)	186.48(12)	P(2)-C(13)	183.54(19)
Sb-F(1)	186.72(14)	P(2)-S(2)	199.80(6)
Ag-S(2)	248.72(5)	P(3)-C(25)	182.94(18)
Ag-S(1)	248.85(5)	P(3)-C(22)	183.38(17)
Ag-S(3)	249.63(5)	P(3)-C(19)	183.61(17)
P(1)-C(4)	183.16(17)	P(3)-S(3)	200.34(6)
P(1)-C(1)	183.37(17)		
F(5)-Sb-F(6)	179.71(8)	F(3)-Sb-F(1)	178.84(7)
F(5)-Sb-F(3)	90.09(8)	F(2)-Sb-F(1)	89.79(8)
F(6)-Sb-F(3)	89.67(6)	F(4)-Sb-F(1)	89.58(7)
F(5)-Sb-F(2)	91.23(7)	S(2)-Ag-S(1)	122.913(16)
F(6)-Sb-F(2)	88.94(7)	S(2)-Ag-S(3)	122.473(16)
F(3)-Sb-F(2)	90.45(8)	S(1)-Ag-S(3)	113.542(16)
F(5)-Sb-F(4)	89.94(7)	C(4)-P(1)-C(1)	106.49(8)
F(6)-Sb-F(4)	89.89(6)	C(4)-P(1)-C(7)	105.78(8)
F(3)-Sb-F(4)	90.15(6)	C(1)-P(1)-C(7)	113.58(8)
F(2)-Sb-F(4)	178.68(6)	C(4)-P(1)-S(1)	112.04(6)
F(5)-Sb-F(1)	91.05(8)	C(1)-P(1)-S(1)	111.77(6)
F(6)-Sb-F(1)	89.19(6)	C(7)-P(1)-S(1)	107.11(6)

C(10)-P(2)-C(16)	106.23(9)	C(22)-P(3)-C(19)	113.80(8)
C(10)-P(2)-C(13)	106.84(9)	C(25)-P(3)-S(3)	111.95(6)
C(16)-P(2)-C(13)	113.22(9)	C(22)-P(3)-S(3)	106.06(6)
C(10)-P(2)-S(2)	111.73(6)	C(19)-P(3)-S(3)	112.49(6)
C(16)-P(2)-S(2)	111.55(6)	P(1)-S(1)-Ag	109.12(2)
C(13)-P(2)-S(2)	107.25(6)	P(2)-S(2)-Ag	112.12(2)
C(25)-P(3)-C(22)	107.02(8)	P(3)-S(3)-Ag	110.86(2)
C(25)-P(3)-C(19)	105.51(8)		

Tabelle 6.3.12 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für *i*Pr₃PSCuCl (**10**)

Identification code	iedera	
Empirical formula	C ₁₈ H ₄₂ Cl ₂ Cu ₂ P ₂ S ₂	
Formula weight	582.56	
Temperature	133(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 936.46(8) pm	α = 94.623(3)°
	b = 1133.90(10) pm	β = 95.812(3)°
	c = 1286.13(10) pm	γ = 97.287(3)°
Volume	1.34163(19) nm ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.442 Mg/m ³	
Absorption coefficient	2.062 mm ⁻¹	
F(000)	608	
Crystal size	0.21 x 0.17 x 0.06 mm ³	
Theta range for data collection	1.60 to 30.53°	
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, -15 ≤ k ≤ 16, -18 ≤ l ≤ 18	
Reflections collected	26831	
Independent reflections	8148 [R(int) = 0.0474]	
Completeness to theta = 30.00°	99.4 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.8863 and 0.7291	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	8148 / 90 / 247	
Goodness-of-fit on F ²	0.996	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0391, wR2 = 0.0781	
R indices (all data)	R1 = 0.0826, wR2 = 0.0934	
Largest diff. peak and hole	549 and -383 e.nm ⁻³	

Tabelle 6.3.13 Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkeln [°] für *i*Pr₃PSCuCl (**10**)

Cu(1)-S(1)	218.56(7)	Cu(1)-Cu(1)#1	295.25(7)
Cu(1)-Cl(1)#1	228.79(8)	Cu(2)-S(2)	218.33(7)
Cu(1)-Cl(1)	230.63(7)	Cu(2)-Cl(2)	228.69(7)

Cu(2)-Cl(2)#2	232.54(7)	P(2)-C(21)	182.5(2)
Cu(2)-Cu(2)#2	304.63(7)	P(2)-C(27)	182.8(3)
P(1)-C(11)	183.0(2)	P(2)-C(24)	183.3(2)
P(1)-C(17)	183.4(3)	P(2)-S(2)	201.45(8)
P(1)-C(14)	183.7(2)	Cl(1)-Cu(1)#1	228.79(8)
P(1)-S(1)	200.91(9)	Cl(2)-Cu(2)#2	232.55(7)
S(1)-Cu(1)-Cl(1)#1	129.24(3)	C(17)-P(1)-C(14)	107.45(11)
S(1)-Cu(1)-Cl(1)	130.68(3)	C(11)-P(1)-S(1)	112.40(9)
Cl(1)#1-Cu(1)-Cl(1)	100.02(2)	C(17)-P(1)-S(1)	105.92(8)
S(1)-Cu(1)-Cu(1)#1	178.00(3)	C(14)-P(1)-S(1)	111.26(8)
Cl(1)#1-Cu(1)-Cu(1)#1	150.284(19)	C(21)-P(2)-C(27)	106.06(12)
Cl(1)-Cu(1)-Cu(1)#1	49.74(2)	C(21)-P(2)-C(24)	106.82(12)
S(2)-Cu(2)-Cl(2)	134.79(3)	C(27)-P(2)-C(24)	113.54(12)
S(2)-Cu(2)-Cl(2)#2	127.86(3)	C(21)-P(2)-S(2)	112.15(8)
Cl(2)-Cu(2)-Cl(2)#2	97.33(2)	C(27)-P(2)-S(2)	111.51(8)
S(2)-Cu(2)-Cu(2)#2	175.87(2)	C(24)-P(2)-S(2)	106.76(9)
Cl(2)-Cu(2)-Cu(2)#2	49.211(18)	P(1)-S(1)-Cu(1)	104.24(3)
Cl(2)#2-Cu(2)-Cu(2)#2	248.122(18)	P(2)-S(2)-Cu(2)	108.53(3)
C(11)-P(1)-C(17)	114.17(11)	Cu(1)#1-Cl(1)-Cu(1)	79.98(2)
C(11)-P(1)-C(14)	105.62(11)	Cu(2)-Cl(2)-Cu(2)#2	82.67(2)

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome: #1 -x-1,-y,-z #2 -x,-y+1,-z+1

Tabelle 6.3.14 Wasserstoffkontakte für *i*Pr₃PSCuCl (**10**) [pm]/ [°]

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(13)-H(13C)...Cl(2)#3	98	282	375.9(3)	161.9
C(19)-H(19C)...Cl(2)#3	98	292	383.7(3)	157.1
C(21)-H(21)...Cl(1)#4	100	259	354.8(2)	161.0

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

#1 -x-1,-y,-z #2 -x,-y+1,-z+1 #3 -x-1,-y+1,-z+1 #4 -x-1,-y+1,-z

Tabelle 6.3.15 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für *i*Pr₃PSCuBr (**11**)

Identification code	laur
Empirical formula	C ₁₈ H ₄₂ Br ₂ Cu ₂ P ₂ S ₂
Formula weight	699.78
Temperature	133(2) K
Wavelength	0.71073 Å

Crystal system	Rhombohedral
Space group	R-3
Unit cell dimensions	a = 4325.74(17) pm $\alpha = 90^\circ$ b = 4325.74(17) pm $\beta = 90^\circ$ c = 796.59(5) pm $\gamma = 120^\circ$
Volume	12.9088(11) nm ³
Z	18
Density (calculated)	1.620 Mg/m ³
Absorption coefficient	4.592 mm ⁻¹
F(000)	6372
Crystal size	0.17 x 0.16 x 0.13 mm ³
Theta range for data collection	1.63 to 24.72°
Index ranges	-50 ≤ h ≤ 50, -50 ≤ k ≤ 50, -9 ≤ l ≤ 9
Reflections collected	62422
Independent reflections	4895 [R(int) = 0.1571]
Completeness to theta = 24.72°	99.9 %
Max. and min. transmission	0.5867 and 0.5090
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4895 / 0 / 251
Goodness-of-fit on F ²	1.008
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0434, wR2 = 0.0999
R indices (all data)	R1 = 0.0933, wR2 = 0.1221
Largest diff. peak and hole	942 and -829 e.nm ⁻³

Tabelle 6.3.16 Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkeln [°] für *i*Pr₃PSCuBr (**11**)

Br(1)-Cu(1)	240.39(11)	P(1)-C(21)	182.9(8)
Br(1)-Cu(2)	241.86(10)	P(1)-C(24)	186.1(7)
Br(2)-Cu(1)	242.18(10)	P(1)-S(1)	200.8(2)
Br(2)-Cu(2)	244.34(10)	P(2)-C(14)	182.8(6)
Cu(1)-S(1)	218.9(2)	P(2)-C(17)	183.3(6)
Cu(1)-Cu(2)	287.72(11)	P(2)-C(11)	183.9(7)
Cu(2)-S(2)	220.31(19)	P(2)-S(2)	201.4(2)
P(1)-C(27)	182.2(7)		
Cu(1)-Br(1)-Cu(2)	73.26(3)	Br(1)-Cu(2)-Br(2)	103.53(4)
Cu(1)-Br(2)-Cu(2)	72.51(3)	S(2)-Cu(2)-Cu(1)	162.12(6)
S(1)-Cu(1)-Br(1)	134.23(6)	Br(1)-Cu(2)-Cu(1)	53.14(3)
S(1)-Cu(1)-Br(2)	120.99(6)	Br(2)-Cu(2)-Cu(1)	53.40(3)
Br(1)-Cu(1)-Br(2)	104.63(4)	C(27)-P(1)-C(21)	107.6(3)
S(1)-Cu(1)-Cu(2)	166.51(7)	C(27)-P(1)-C(24)	107.9(4)
Br(1)-Cu(1)-Cu(2)	53.61(3)	C(21)-P(1)-C(24)	109.0(4)
Br(2)-Cu(1)-Cu(2)	54.09(3)	C(27)-P(1)-S(1)	111.6(2)
S(2)-Cu(2)-Br(1)	133.79(6)	C(21)-P(1)-S(1)	110.9(2)
S(2)-Cu(2)-Br(2)	122.61(6)	C(24)-P(1)-S(1)	109.8(2)

C(14)-P(2)-C(17)	107.0(3)	C(17)-P(2)-S(2)	112.1(2)
C(14)-P(2)-C(11)	109.7(3)	C(11)-P(2)-S(2)	110.2(2)
C(17)-P(2)-C(11)	107.6(3)	P(1)-S(1)-Cu(1)	108.05(9)
C(14)-P(2)-S(2)	110.2(2)	P(2)-S(2)-Cu(2)	109.39(9)

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome: #1 -y+1,x-y,z #2 -x+y+1,-x+1,z

Tabelle 6.3.17 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für $(i\text{Pr}_3\text{PS})_2\text{CuCl}$ (**13**)

Identification code	lucava
Empirical formula	$\text{C}_{18}\text{H}_{42}\text{ClCuP}_2\text{S}_2$
Formula weight	483.57
Temperature	133(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	Pca2(1)
Unit cell dimensions	a = 2634.12(17) pm $\alpha = 90^\circ$ b = 845.71(5) pm $\beta = 90^\circ$ c = 1131.66(7) pm $\gamma = 90^\circ$
Volume	2.5210(3) nm ³
Z	4
Density (calculated)	1.274 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.265 mm ⁻¹
F(000)	1032
Crystal size	0.29 x 0.20 x 0.14 mm ³
Theta range for data collection	1.55 to 30.93°
Index ranges	-37 ≤ h ≤ 37, -12 ≤ k ≤ 12, -16 ≤ l ≤ 16
Reflections collected	39662
Independent reflections	7888 [R(int) = 0.0502]
Completeness to theta = 30.00°	100.0 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.8427 and 0.7306
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	7888 / 1 / 229
Goodness-of-fit on F ²	1.021
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0400, wR2 = 0.0880
R indices (all data)	R1 = 0.0638, wR2 = 0.0982
Absolute structure parameter	-0.008(12)
Largest diff. peak and hole	666 and -414 e.nm ⁻³

Tabelle 6.3.18 Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkeln [°] für $(i\text{Pr}_3\text{PS})_2\text{CuCl}$ (**13**)

Cu-Cl	223.13(9)	P(1)-C(17)	183.4(3)
Cu-S(1)	226.93(7)	P(1)-C(11)	183.7(3)
Cu-S(2)	230.37(9)	P(1)-C(14)	185.0(3)
S(1)-P(1)	200.53(10)	P(2)-C(27)	183.7(4)
S(2)-P(2)	199.55(10)	P(2)-C(24)	184.9(3)

P(2)-C(21)	186.0(4)		
Cl-Cu-S(1)	131.32(3)	C(11)-P(1)-S(1)	109.79(12)
Cl-Cu-S(2)	124.55(3)	C(14)-P(1)-S(1)	110.57(11)
S(1)-Cu-S(2)	104.07(3)	C(27)-P(2)-C(24)	105.99(16)
P(1)-S(1)-Cu	109.29(4)	C(27)-P(2)-C(21)	110.9(2)
P(2)-S(2)-Cu	103.09(4)	C(24)-P(2)-C(21)	103.96(18)
C(17)-P(1)-C(11)	107.05(17)	C(27)-P(2)-S(2)	111.91(12)
C(17)-P(1)-C(14)	109.89(14)	C(24)-P(2)-S(2)	112.83(11)
C(11)-P(1)-C(14)	108.03(14)	C(21)-P(2)-S(2)	110.86(15)
C(17)-P(1)-S(1)	111.40(11)		

Tabelle 6.3.19 Wasserstoffkontakte für $(i\text{Pr}_3\text{PS})_2\text{CuCl}$ (**13**) [pm]/ [°]

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(14)-H(14)...Cl#1	100	297	381.7(3)	143.1
C(16)-H(16A)...S(2)#2	98	293	372.1(4)	138.9
C(17)-H(17)...S(1)#2	100	297	377.2(3)	137.9
C(28)-H(28C)...Cl#3	98	294	378.6(5)	144.6

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

#1 $x, y-1, z$ #2 $-x+1, -y+1, z+1/2$ #3 $-x+1/2, y, z-1/2$ **Tabelle 6.3.20** Kristalldaten und Strukturverfeinerung für $(i\text{Pr}_3\text{PS})_2\text{CuBr}$ (**14**)

Identification code	pohonis	
Empirical formula	$\text{C}_{18} \text{H}_{41} \text{Br Cu P}_2 \text{S}_2$	
Formula weight	527.02	
Temperature	133(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	Pca2(1)	
Unit cell dimensions	$a = 2708.79(19) \text{ pm}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 841.62(6) \text{ pm}$	$\beta = 90^\circ$
	$c = 1121.63(8) \text{ pm}$	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$2.5571(3) \text{ nm}^3$	
Z	4	
Density (calculated)	1.369 Mg/m^3	
Absorption coefficient	2.706 mm^{-1}	
F(000)	1100	
Crystal size	$0.19 \times 0.16 \times 0.16 \text{ mm}^3$	
Theta range for data collection	$1.50 \text{ to } 30.96^\circ$	
Index ranges	$-38 \leq h \leq 38, -12 \leq k \leq 12, -16 \leq l \leq 15$	
Reflections collected	52879	

Independent reflections	7916 [R(int) = 0.0705]
Completeness to theta = 30.00°	99.8 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.6714 and 0.5356
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	7916 / 12 / 210
Goodness-of-fit on F ²	1.019
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0552, wR2 = 0.1252
R indices (all data)	R1 = 0.1077, wR2 = 0.1529
Absolute structure parameter	0.024(14)
Largest diff. peak and hole	1448 and -747 e.nm ⁻³

Tabelle 6.3.21 Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkeln [°] für (iPr₃PS)₂CuBr (**14**)

Br-Cu	235.51(11)	P(1)-S(1)	201.3(3)
Cu-S(1)	226.56(15)	S(2)-P(2)	199.5(2)
Cu-S(2)	230.9(2)	C(21)-P(2)	182.1(8)
P(1)-C(17)	181.6(7)	C(24)-P(2)	179.4(9)
P(1)-C(11)	182.3(7)	P(2)-C(27)	187.7(13)
P(1)-C(14)	184.2(5)		
S(1)-Cu-S(2)	103.95(8)	P(1)-S(1)-Cu	110.40(9)
S(1)-Cu-Br	131.32(6)	P(2)-S(2)-Cu	105.00(11)
S(2)-Cu-Br	124.73(6)	C(24)-P(2)-C(21)	106.8(3)
C(17)-P(1)-C(11)	106.5(4)	C(24)-P(2)-C(27)	113.8(4)
C(17)-P(1)-C(14)	108.0(3)	C(21)-P(2)-C(27)	101.6(5)
C(11)-P(1)-C(14)	109.7(3)	C(24)-P(2)-S(2)	111.5(3)
C(17)-P(1)-S(1)	110.1(3)	C(21)-P(2)-S(2)	114.0(3)
C(11)-P(1)-S(1)	111.9(2)	C(27)-P(2)-S(2)	108.8(4)
C(14)-P(1)-S(1)	110.5(2)		

Tabelle 6.3.22 Wasserstoffkontakte für (iPr₃PS)₂CuBr (**14**) [pm]/ [°]

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(11)-H(11)···S(1)#1	100	303	384.1(7)	138.6
C(15)-H(15B)···S(2)#1	98	291	369.2(8)	137.9
C(21)-H(21)···Br#2	100	311	407.1(8)	161.5
C(25)-H(25C)···Br#2	98	310	394.2(9)	144.8

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

#1 -x+1,-y+1,z-1/2 #2 -x+1/2,y,z+1/2

Tabelle 6.3.23 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für (iPr₃PS)₂CuI (**15**)

Identification code	gerbera	
Empirical formula	C ₁₈ H ₄₁ Cu I P ₂ S ₂	
Formula weight	574.01	
Temperature	133(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	Pca2(1)	
Unit cell dimensions	a = 2820.47(10) pm	α = 90°
	b = 832.90(6) pm	β = 90°
	c = 1112.85(8) pm	γ = 90°
Volume	2.6143(3) nm ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.458 Mg/m ³	
Absorption coefficient	2.299 mm ⁻¹	
F(000)	1172	
Crystal size	0.30 x 0.22 x 0.17 mm ³	
Theta range for data collection	1.44 to 30.55°	
Index ranges	-40 ≤ h ≤ 40, -11 ≤ k ≤ 11, -15 ≤ l ≤ 15	
Reflections collected	53002	
Independent reflections	7949 [R(int) = 0.0302]	
Completeness to theta = 30.00°	100.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.6949 and 0.5822	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	7949 / 1 / 229	
Goodness-of-fit on F ²	0.996	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0231, wR2 = 0.0549	
R indices (all data)	R1 = 0.0265, wR2 = 0.0559	
Absolute structure parameter	-0.005(8)	
Largest diff. peak and hole	1136 and -486 e.nm ⁻³	

Tabelle 6.3.24 Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkeln [°] für (iPr₃PS)₂CuI (**15**)

I-Cu	251.42(3)	P(1)-S(1)	200.15(8)
Cu-S(1)	227.02(6)	P(2)-C(10)	182.3(3)
Cu-S(2)	228.05(7)	P(2)-C(16)	184.3(3)
P(1)-C(4)	183.2(2)	P(2)-C(13)	184.5(3)
P(1)-C(1)	183.4(2)	P(2)-S(2)	199.24(8)
P(1)-C(7)	184.1(2)		
S(1)-Cu-S(2)	102.81(2)	C(4)-P(1)-C(7)	107.49(10)
S(1)-Cu-I	130.77(2)	C(1)-P(1)-C(7)	108.78(10)
S(2)-Cu-I	126.40(2)	C(4)-P(1)-S(1)	110.77(8)
C(4)-P(1)-C(1)	107.38(11)	C(1)-P(1)-S(1)	111.24(8)

C(7)-P(1)-S(1)	111.02(8)	C(16)-P(2)-S(2)	112.72(9)
C(10)-P(2)-C(16)	106.30(11)	C(13)-P(2)-S(2)	109.02(8)
C(10)-P(2)-C(13)	106.85(12)	P(1)-S(1)-Cu	112.11(3)
C(16)-P(2)-C(13)	109.69(13)	P(2)-S(2)-Cu	109.67(3)
C(10)-P(2)-S(2)	112.08(8)		

Tabelle 6.3.25 Wasserstoffkontakte für $(i\text{Pr}_3\text{PS})_2\text{CuI}$ (**15**) [pm]/ [°]

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(12)-H(12B)...I#1	98	322	417.7(2)	165.4
C(6)-H(6A)...I#2	98	334	430.4(3)	167.6
C(7)-H(7)...I#2	100	311	405.3(2)	157.8
C(9)-H(9C)...Cu#2	98	346	423.5(3)	137.6
C(8)-H(8C)...S(2)#3	98	292	369.1(3)	136.1
C(1)-H(1)...S(1)#3	100	315	399.6(2)	142.7

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

#1 $-x+3/2, y, z+1/2$ #2 $x, y+1, z$ #3 $-x+2, -y+1, z-1/2$ **Tabelle 6.3.26** Kristalldaten und Strukturverfeinerung für $i\text{Pr}_3\text{PSeAgNMs}_2$ (**17**)

Identification code	viorea	
Empirical formula	C ₂₂ H ₅₄ Ag ₂ N ₂ O ₈ P ₂ S ₄ Se ₂	
Formula weight	1038.51	
Temperature	133(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/n	
Unit cell dimensions	a = 1726.14(6) pm	$\alpha = 90^\circ$
	b = 986.28(3) pm	$\beta = 92.772(3)^\circ$
	c = 2218.13(7) pm	$\gamma = 90^\circ$
Volume	3.7719(2) nm ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.829 Mg/m ³	
Absorption coefficient	3.317 mm ⁻¹	
F(000)	2080	
Crystal size	0.27 x 0.23 x 0.20 mm ³	
Theta range for data collection	1.46 to 30.54°	
Index ranges	-24 ≤ h ≤ 24, -14 ≤ k ≤ 14, -31 ≤ l ≤ 31	
Reflections collected	74036	
Independent reflections	11512 [R(int) = 0.0441]	
Completeness to theta = 30.00°	99.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.6478 and 0.5348	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	

Data / restraints / parameters	11512 / 0 / 395
Goodness-of-fit on F ²	1.003
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0296, wR2 = 0.0656
R indices (all data)	R1 = 0.0527, wR2 = 0.0716
Largest diff. peak and hole	1694 and -1017 e.nm ⁻³

Tabelle 6.3.27 Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkeln [°] für *i*Pr₃PSeAgNMs₂**(17)**

Ag(1)-N(1)	223.9(2)	S(1)-O(2)	143.9(2)
Ag(1)-Se(2)	259.66(3)	S(1)-N(1)	161.4(2)
Ag(1)-Se(1)	274.10(3)	S(1)-C(19)	175.6(3)
Ag(1)-Ag(2)	308.67(3)	S(2)-O(3)	143.79(19)
Ag(2)-N(2)	223.4(2)	S(2)-O(4)	144.02(19)
Ag(2)-Se(1)	259.89(3)	S(2)-N(1)	161.2(2)
Ag(2)-Se(2)	273.74(3)	S(2)-C(20)	175.5(3)
Se(1)-P(1)	218.03(6)	S(3)-O(5)	143.4(2)
Se(2)-P(2)	217.61(7)	S(3)-O(6)	143.9(2)
P(1)-C(7)	182.9(2)	S(3)-N(2)	161.5(2)
P(1)-C(1)	183.5(2)	S(3)-C(21)	175.8(3)
P(1)-C(4)	183.5(2)	S(4)-O(7)	143.6(2)
P(2)-C(13)	183.1(2)	S(4)-O(8)	143.8(2)
P(2)-C(10)	183.7(3)	S(4)-N(2)	160.7(2)
P(2)-C(16)	184.2(3)	S(4)-C(22)	175.5(3)
S(1)-O(1)	143.5(2)		
N(1)-Ag(1)-Se(2)	134.18(5)	P(2)-Se(2)-Ag(1)	99.854(19)
N(1)-Ag(1)-Se(1)	114.77(5)	P(2)-Se(2)-Ag(2)	107.715(19)
Se(2)-Ag(1)-Se(1)	109.363(10)	Ag(1)-Se(2)-Ag(2)	70.662(9)
N(1)-Ag(1)-Ag(2)	163.41(5)	C(7)-P(1)-C(1)	106.47(11)
Se(2)-Ag(1)-Ag(2)	56.802(8)	C(7)-P(1)-C(4)	106.06(11)
Se(1)-Ag(1)-Ag(2)	52.561(8)	C(1)-P(1)-C(4)	115.27(11)
N(2)-Ag(2)-Se(1)	134.74(6)	C(7)-P(1)-Se(1)	113.41(8)
N(2)-Ag(2)-Se(2)	114.22(5)	C(1)-P(1)-Se(1)	105.76(8)
Se(1)-Ag(2)-Se(2)	109.405(11)	C(4)-P(1)-Se(1)	110.03(8)
N(2)-Ag(2)-Ag(1)	163.03(5)	C(13)-P(2)-C(10)	108.45(12)
Se(1)-Ag(2)-Ag(1)	56.869(8)	C(13)-P(2)-C(16)	111.31(12)
Se(2)-Ag(2)-Ag(1)	52.536(8)	C(10)-P(2)-C(16)	102.48(14)
P(1)-Se(1)-Ag(2)	97.198(19)	C(13)-P(2)-Se(2)	107.02(8)
P(1)-Se(1)-Ag(1)	109.583(18)	C(10)-P(2)-Se(2)	116.23(11)
Ag(2)-Se(1)-Ag(1)	70.570(9)	C(16)-P(2)-Se(2)	111.35(9)

O(1)-S(1)-O(2)	117.74(13)	O(5)-S(3)-C(21)	107.87(13)
O(1)-S(1)-N(1)	106.17(12)	O(6)-S(3)-C(21)	106.80(14)
O(2)-S(1)-N(1)	112.17(11)	N(2)-S(3)-C(21)	106.83(13)
O(1)-S(1)-C(19)	107.14(13)	O(7)-S(4)-O(8)	117.42(16)
O(2)-S(1)-C(19)	106.64(13)	O(7)-S(4)-N(2)	111.62(12)
N(1)-S(1)-C(19)	106.35(12)	O(8)-S(4)-N(2)	105.24(13)
O(3)-S(2)-O(4)	116.84(12)	O(7)-S(4)-C(22)	107.65(15)
O(3)-S(2)-N(1)	112.48(11)	O(8)-S(4)-C(22)	107.50(14)
O(4)-S(2)-N(1)	105.53(11)	N(2)-S(4)-C(22)	106.91(13)
O(3)-S(2)-C(20)	108.19(13)	S(2)-N(1)-S(1)	120.60(13)
O(4)-S(2)-C(20)	107.09(13)	S(2)-N(1)-Ag(1)	113.87(10)
N(1)-S(2)-C(20)	106.10(12)	S(1)-N(1)-Ag(1)	123.33(11)
O(5)-S(3)-O(6)	117.19(13)	S(4)-N(2)-S(3)	119.99(13)
O(5)-S(3)-N(2)	112.30(12)	S(4)-N(2)-Ag(2)	117.06(11)
O(6)-S(3)-N(2)	105.28(11)	S(3)-N(2)-Ag(2)	119.26(11)

Tabelle 6.3.28 Wasserstoffkontakte für *i*Pr₃PSeAgNMs₂ (**17**) [pm]/ [°]

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(1)-H(1)...O(2)#1	100	272	362.5(3)	151.3
C(7)-H(7)...S(2)#2	100	312	395.9(2)	142.7
C(10)-H(10)...S(3)#3	100	314	398.7(3)	143.5
C(10)-H(10)...O(6)#3	100	258	341.7(4)	141.3
C(13)-H(13)...O(7)#4	100	234	321.3(3)	144.8
C(6)-H(6B)...O(4)#2	98	255	347.4(3)	158.1
C(11)-H(11B)...O(7)#4	98	263	359.2(4)	168.0
C(18)-H(18B)...O(6)#3	98	259	345.4(4)	146.6

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

#1 -x+1,-y,-z #2 x,y+1,z #3 x,y-1,z #4 -x+1,-y,-z+1

Tabelle 6.3.29 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für (*i*Pr₃PSe)₂AgSbF₆ (**20**)

Identification code	lacra	
Empirical formula	C ₁₈ H ₄₂ Ag F ₆ P ₂ Sb Se ₂	
Formula weight	822.00	
Temperature	133(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 21/n	
Unit cell dimensions	a = 868.89(6) pm	α = 90°

	b = 2368.12(16) pm	$\beta = 92.965(3)^\circ$
	c = 1362.53(10) pm	$\gamma = 90^\circ$
Volume	2.7998(3) nm ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.950 Mg/m ³	
Absorption coefficient	4.423 mm ⁻¹	
F(000)	1600	
Crystal size	0.38 x 0.27 x 0.22 mm ³	
Theta range for data collection	1.72 to 30.53°	
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -33 ≤ k ≤ 33, -19 ≤ l ≤ 19	
Reflections collected	59721	
Independent reflections	8562 [R(int) = 0.0748]	
Completeness to theta = 30.00°	99.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7461 and 0.5234	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	8562 / 0 / 283	
Goodness-of-fit on F ²	1.013	
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0272, wR2 = 0.0687	
R indices (all data)	R1 = 0.0341, wR2 = 0.0709	
Largest diff. peak and hole	1046 and -951 e.nm ⁻³	

Tabelle 6.3.30 Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkeln [°] für
(iPr₃PSe)₂AgSbF₆(**20**)

Sb-F(2)	186.74(17)	Se(1)-P(1)	216.91(5)
Sb-F(3)	186.87(15)	Se(2)-P(2)	217.76(6)
Sb-F(4)	187.21(15)	P(1)-C(4)	183.2(2)
Sb-F(6)	187.21(15)	P(1)-C(1)	183.4(2)
Sb-F(5)	187.27(16)	P(1)-C(7)	184.01(19)
Sb-F(1)	187.36(17)	P(2)-C(10)	183.2(2)
Ag-Se(2)	249.75(3)	P(2)-C(13)	183.7(2)
Ag-Se(1)	250.67(3)	P(2)-C(16)	184.4(2)
F(2)-Sb-F(3)	89.82(9)	F(2)-Sb-F(1)	178.78(9)
F(2)-Sb-F(4)	89.50(8)	F(3)-Sb-F(1)	88.96(9)
F(3)-Sb-F(4)	89.95(7)	F(4)-Sb-F(1)	90.42(9)
F(2)-Sb-F(6)	90.12(8)	F(6)-Sb-F(1)	89.97(8)
F(3)-Sb-F(6)	90.71(8)	F(5)-Sb-F(1)	90.51(9)
F(4)-Sb-F(6)	179.23(8)	Se(2)-Ag-Se(1)	175.816(11)
F(2)-Sb-F(5)	90.70(9)	P(1)-Se(1)-Ag	111.220(16)
F(3)-Sb-F(5)	179.42(9)	P(2)-Se(2)-Ag	107.605(16)
F(4)-Sb-F(5)	89.81(7)	C(4)-P(1)-C(1)	106.61(10)
F(6)-Sb-F(5)	89.53(7)	C(4)-P(1)-C(7)	108.15(9)

C(1)-P(1)-C(7)	115.11(10)	C(10)-P(2)-C(16)	109.75(10)
C(4)-P(1)-Se(1)	110.13(7)	C(13)-P(2)-C(16)	109.71(10)
C(1)-P(1)-Se(1)	111.02(7)	C(10)-P(2)-Se(2)	107.15(7)
C(7)-P(1)-Se(1)	105.79(7)	C(13)-P(2)-Se(2)	108.43(7)
C(10)-P(2)-C(13)	107.40(10)	C(16)-P(2)-Se(2)	114.16(8)

Tabelle 6.3.31 Wasserstoffkontakte für $(i\text{Pr}_3\text{PSe})_2\text{AgSbF}_6$ (**20**) [pm]/ [°]

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(5)-H(5C)...F(1)#1	98	260	344.2(3)	144.0
C(18)-H(18A)...F(3)#2	98	256	340.7(3)	145.1
C(2)-H(2A)...F(5)#3	98	252	346.5(3)	162.8
C(8)-H(8C)...F(5)#3	98	260	348.7(3)	151.4
C(5)-H(5B)...F(6)#4	98	263	357.9(3)	162.0

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

#1 -x+1,-y,-z+2 #2 x-1/2,-y+1/2,z+1/2 #3 x+1,y,z+1 #4 x,y,z+1

Tabelle 6.3.32 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für $(i\text{Pr}_3\text{PSe})_3\text{AgNMs}_2$ (**21a**)

Identification code	izma	
Empirical formula	C ₂₉ H ₆₉ Ag N O ₄ P ₃ S ₂ Se ₃	
Formula weight	997.63	
Temperature	133(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/c	
Unit cell dimensions	a = 2402.67(9) pm	α = 90°
	b = 1391.82(5) pm	β = 100.413(3)°
	c = 2806.16(10) pm	γ = 90°
Volume	9.2295(6) nm ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.436 Mg/m ³	
Absorption coefficient	3.026 mm ⁻¹	
F(000)	4064	
Crystal size	0.24 x 0.14 x 0.09 mm ³	
Theta range for data collection	1.48 to 26.37°	
Index ranges	-29 ≤ h ≤ 30, -17 ≤ k ≤ 17, -35 ≤ l ≤ 35	
Reflections collected	56223	
Independent reflections	9451 [R(int) = 0.0691]	
Completeness to theta = 26.00°	100.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7460 and 0.5835	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	9451 / 0 / 408	

Goodness-of-fit on F^2	0.884
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0311$, $wR2 = 0.0598$
R indices (all data)	$R1 = 0.0496$, $wR2 = 0.0626$
Largest diff. peak and hole	1011 and -548 e.nm ⁻³

Tabelle 6.3.33 Ausgewählte Bindungslängen und -winkeln [pm/°] für $(iPr_3PSe)_3AgNMs_2$ **21a**

Ag-Se(1)	258.89(4)	P(3)-C(25)	182.9(3)
Ag-Se(3)	259.87(4)	P(3)-C(19)	183.1(3)
Ag-Se(2)	263.95(4)	P(3)-C(22)	183.8(3)
Se(1)-P(1)	217.06(9)	S(1)-O(2)	143.5(3)
Se(2)-P(2)	215.22(9)	S(1)-O(1)	144.9(3)
Se(3)-P(3)	215.72(8)	S(1)-N	158.6(3)
P(1)-C(7)	182.6(3)	S(1)-C(28)	176.0(3)
P(1)-C(4)	182.8(3)	S(2)-O(4)	144.4(2)
P(1)-C(1)	184.2(3)	S(2)-O(3)	144.6(2)
P(2)-C(13)	183.8(3)	S(2)-N	159.2(3)
P(2)-C(16)	183.8(3)	S(2)-C(29)	176.2(3)
P(2)-C(10)	184.0(3)		
Se(1)-Ag-Se(3)	127.874(14)	C(25)-P(3)-C(22)	109.24(14)
Se(1)-Ag-Se(2)	122.420(14)	C(19)-P(3)-C(22)	109.37(15)
Se(3)-Ag-Se(2)	108.144(13)	C(25)-P(3)-Se(3)	109.92(10)
P(1)-Se(1)-Ag	105.29(2)	C(19)-P(3)-Se(3)	111.06(10)
P(2)-Se(2)-Ag	106.41(2)	C(22)-P(3)-Se(3)	110.17(10)
P(3)-Se(3)-Ag	105.36(3)	O(2)-S(1)-O(1)	116.20(17)
C(7)-P(1)-C(4)	108.66(14)	O(2)-S(1)-N	106.16(15)
C(7)-P(1)-C(1)	108.07(16)	O(1)-S(1)-N	112.58(15)
C(4)-P(1)-C(1)	108.55(16)	O(2)-S(1)-C(28)	106.64(17)
C(7)-P(1)-Se(1)	109.41(10)	O(1)-S(1)-C(28)	106.17(17)
C(4)-P(1)-Se(1)	110.79(11)	N-S(1)-C(28)	108.77(16)
C(1)-P(1)-Se(1)	111.28(11)	O(4)-S(2)-O(3)	116.25(15)
C(13)-P(2)-C(16)	107.03(15)	O(4)-S(2)-N	107.13(15)
C(13)-P(2)-C(10)	105.78(15)	O(3)-S(2)-N	112.31(14)
C(16)-P(2)-C(10)	113.03(15)	O(4)-S(2)-C(29)	106.49(15)
C(13)-P(2)-Se(2)	111.82(11)	O(3)-S(2)-C(29)	106.13(16)
C(16)-P(2)-Se(2)	113.13(10)	N-S(2)-C(29)	108.13(16)
C(10)-P(2)-Se(2)	105.90(11)	S(1)-N-S(2)	119.75(17)
C(25)-P(3)-C(19)	107.01(15)		

Tabelle 6.3.34 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für $(i\text{Pr}_3\text{PSe})_3\text{AgNMs}_2$ (**21b**)

Identification code	lupcina
Empirical formula	$\text{C}_{29} \text{H}_{69} \text{Ag} \text{N} \text{O}_4 \text{P}_3 \text{S}_2 \text{Se}_3$
Formula weight	997.63
Temperature	133(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	C2/c
Unit cell dimensions	$a = 4376.99(8) \text{ pm}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 837.90(1) \text{ pm}$ $\beta = 127.057(1)^\circ$ $c = 2912.08(5) \text{ pm}$ $\gamma = 90^\circ$
Volume	$8.5230(2) \text{ nm}^3$
Z	8
Density (calculated)	1.555 Mg/m^3
Absorption coefficient	3.277 mm^{-1}
F(000)	4064
Crystal size	$0.25 \times 0.22 \times 0.22 \text{ mm}^3$
Theta range for data collection	1.17 to 30.52°
Index ranges	$-62 \leq h \leq 62$, $-11 \leq k \leq 11$, $-41 \leq l \leq 41$
Reflections collected	88484
Independent reflections	12987 [$R(\text{int}) = 0.0478$]
Completeness to $\theta = 30.00^\circ$	100.0 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.5326 and 0.4073
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	12987 / 0 / 408
Goodness-of-fit on F^2	1.042
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0342$, $wR2 = 0.0699$
R indices (all data)	$R1 = 0.0630$, $wR2 = 0.0825$
Largest diff. peak and hole	3905 and -1920 e.nm^{-3}

Tabelle 6.3.35 Ausgewählte Bindungslängen und -winkeln [$\text{pm}/^\circ$] für $(i\text{Pr}_3\text{PSe})_3\text{AgNMs}_2$ **21b**

N-S(2)	158.2(3)	P(2)-C(27)	181.7(3)
N-S(1)	160.2(3)	P(2)-C(21)	182.9(3)
Ag-Se(1)	258.71(4)	P(2)-C(24)	183.4(3)
Ag-Se(2)	258.87(4)	P(3)-C(34)	183.4(3)
Ag-Se(3)	260.71(3)	P(3)-C(37)	183.5(3)
Se(1)-P(1)	216.23(8)	P(3)-C(31)	183.7(3)
Se(2)-P(2)	216.89(8)	S(1)-O(2)	143.6(3)
Se(3)-P(3)	215.80(7)	S(1)-O(1)	144.6(3)
P(1)-C(11)	183.2(3)	S(1)-C(1)	176.3(4)
P(1)-C(17)	183.2(3)	S(2)-O(4)	144.5(2)
P(1)-C(14)	183.6(3)	S(2)-O(3)	144.7(3)

S(2)-C(2)	176.9(3)		
S(2)-N-S(1)	120.57(17)	C(34)-P(3)-C(37)	105.92(14)
Se(1)-Ag-Se(2)	123.905(12)	C(34)-P(3)-C(31)	106.32(13)
Se(1)-Ag-Se(3)	117.415(12)	C(37)-P(3)-C(31)	114.82(14)
Se(2)-Ag-Se(3)	118.286(13)	C(34)-P(3)-Se(3)	110.03(9)
P(1)-Se(1)-Ag	107.09(2)	C(37)-P(3)-Se(3)	111.80(9)
P(2)-Se(2)-Ag	105.58(2)	C(31)-P(3)-Se(3)	107.76(10)
P(3)-Se(3)-Ag	109.47(2)	O(2)-S(1)-O(1)	116.17(18)
C(11)-P(1)-C(17)	106.77(14)	O(2)-S(1)-N	106.44(17)
C(11)-P(1)-C(14)	113.01(15)	O(1)-S(1)-N	113.17(16)
C(17)-P(1)-C(14)	107.13(14)	O(2)-S(1)-C(1)	106.65(19)
C(11)-P(1)-Se(1)	111.48(10)	O(1)-S(1)-C(1)	106.69(17)
C(17)-P(1)-Se(1)	110.72(11)	N-S(1)-C(1)	107.22(17)
C(14)-P(1)-Se(1)	107.67(10)	O(4)-S(2)-O(3)	115.55(16)
C(27)-P(2)-C(21)	106.03(15)	O(4)-S(2)-N	114.21(15)
C(27)-P(2)-C(24)	106.15(15)	O(3)-S(2)-N	107.06(16)
C(21)-P(2)-C(24)	114.15(16)	O(4)-S(2)-C(2)	105.79(16)
C(27)-P(2)-Se(2)	111.14(11)	O(3)-S(2)-C(2)	106.42(16)
C(21)-P(2)-Se(2)	107.69(13)	N-S(2)-C(2)	107.25(17)
C(24)-P(2)-Se(2)	111.57(10)		

Tabelle 6.3.36 Wasserstoffkontakte für (*i*Pr₃PSe)₃AgNMs₂ (**21b**) [pm]/ [°]

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(14)-H(14)···Se(1)#1	100	293	389.4(3)	163.4
C(17)-H(17)···O(3)#2	100	244	331.8(4)	146.7
C(22)-H(22A)···O(2)#3	98	261	346.2(5)	144.8
C(25)-H(25A)···O(2)#3	98	260	354.7(5)	162.0
C(27)-H(27)···O(1)#4	100	239	333.3(4)	156.3
C(29)-H(29A)···O(2)#4	98	254	336.1(5)	140.9

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

#1 -x+1/2,-y+3/2,-z+2 #2 x,-y+2,z-1/2 #3 -x,-y+2,-z+2 #4 -x,-y+1,-z+2

Tabelle 6.3.37 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für (*i*Pr₃PSe)₃AgSbF₆ (**22**)

Identification code	tei
Empirical formula	C ₂₇ H ₆₃ Ag F ₆ P ₃ Sb Se ₃
Formula weight	1061.18

Temperature	133(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/n	
Unit cell dimensions	a = 852.40(6) pm	$\alpha = 90^\circ$
	b = 1979.53(12) pm	$\beta = 91.059(3)^\circ$
	c = 2387.13(14) pm	$\gamma = 90^\circ$
Volume	4.0272(4) nm ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.750 Mg/m ³	
Absorption coefficient	4.032 mm ⁻¹	
F(000)	2096	
Crystal size	0.32 x 0.28 x 0.26 mm ³	
Theta range for data collection	1.71 to 30.54°	
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -28 ≤ k ≤ 28, -34 ≤ l ≤ 34	
Reflections collected	85634	
Independent reflections	12292 [R(int) = 0.0371]	
Completeness to theta = 30.00°	99.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.6949 and 0.5675	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	12292 / 0 / 388	
Goodness-of-fit on F ²	0.931	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0227, wR2 = 0.0462	
R indices (all data)	R1 = 0.0384, wR2 = 0.0490	
Largest diff. peak and hole	862 and -702 e.nm ⁻³	

Tabelle 6.3.38 Ausgewählte Bindungslängen und –winkeln [pm/°] für (iPr₃PSe)₃AgSbF₆

(22)

Ag-Se(1)	257.09(3)	Se(3)-P(3)	215.92(5)
Ag-Se(2)	257.64(3)	P(1)-C(7)	183.64(19)
Ag-Se(3)	258.88(3)	P(1)-C(1)	183.65(18)
Sb-F(4)	185.52(14)	P(1)-C(4)	184.08(19)
Sb-F(2)	186.01(13)	P(2)-C(13)	183.12(19)
Sb-F(5)	186.25(15)	P(2)-C(16)	183.78(19)
Sb-F(1)	186.37(15)	P(2)-C(10)	183.9(2)
Sb-F(3)	186.47(13)	P(3)-C(19)	182.90(19)
Sb-F(6)	186.51(15)	P(3)-C(22)	183.41(18)
Se(1)-P(1)	215.85(5)	P(3)-C(25)	184.11(19)
Se(2)-P(2)	215.51(5)		
Se(1)-Ag-Se(2)	124.439(9)	F(4)-Sb-F(2)	179.85(10)
Se(1)-Ag-Se(3)	112.928(9)	F(4)-Sb-F(5)	90.80(9)
Se(2)-Ag-Se(3)	121.302(9)	F(2)-Sb-F(5)	89.09(7)

F(4)-Sb-F(1)	91.21(8)	C(1)-P(1)-C(4)	113.74(9)
F(2)-Sb-F(1)	88.88(7)	C(7)-P(1)-Se(1)	111.73(6)
F(5)-Sb-F(1)	89.73(8)	C(1)-P(1)-Se(1)	111.97(6)
F(4)-Sb-F(3)	89.96(8)	C(4)-P(1)-Se(1)	106.74(6)
F(2)-Sb-F(3)	89.94(7)	C(13)-P(2)-C(16)	106.82(9)
F(5)-Sb-F(3)	89.80(7)	C(13)-P(2)-C(10)	106.19(9)
F(1)-Sb-F(3)	178.74(7)	C(16)-P(2)-C(10)	113.69(10)
F(4)-Sb-F(6)	90.37(9)	C(13)-P(2)-Se(2)	111.67(7)
F(2)-Sb-F(6)	89.74(7)	C(16)-P(2)-Se(2)	106.77(7)
F(5)-Sb-F(6)	178.80(8)	C(10)-P(2)-Se(2)	111.68(7)
F(1)-Sb-F(6)	90.51(8)	C(19)-P(3)-C(22)	107.24(9)
F(3)-Sb-F(6)	89.95(7)	C(19)-P(3)-C(25)	105.52(9)
P(1)-Se(1)-Ag	105.905(15)	C(22)-P(3)-C(25)	113.74(8)
P(2)-Se(2)-Ag	107.754(16)	C(19)-P(3)-Se(3)	111.52(7)
P(3)-Se(3)-Ag	108.783(15)	C(22)-P(3)-Se(3)	105.82(6)
C(7)-P(1)-C(1)	106.59(8)	C(25)-P(3)-Se(3)	112.96(6)
C(7)-P(1)-C(4)	106.00(8)		

Tabelle 6.3.39 Wasserstoffkontakte für (*i*Pr₃PSe)₃AgSbF₆ (**22**) [pm]/ [°]

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(6)-H(6C)...F(4)#1	98	258	335.0(2)	135.2
C(14)-H(14C)...F(2)#2	98	264	348.5(3)	144.7
C(23)-H(23A)...F(2)#3	98	261	339.3(2)	136.6
C(23)-H(23B)...F(5)#4	98	262	354.4(2)	158.0
C(24)-H(24A)...Se(3)#5	98	307	387.23(19)	139.6
C(26)-H(26C)...F(2)#3	98	266	363.1(3)	170.8

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

#1 $x-1, y, z$ #2 $-x+1, y-1/2, -z+1/2$ #3 $x, -y+3/2, z-1/2$ #4 $x-1, -y+3/2, z-1/2$ #5 $-x+1, -y+1, -z$

Tabelle 6.3.40 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für (*i*Pr₃PSe)₃AgSiF₅ (**23**)

Identification code	iris2	
Empirical formula	C ₂₇ H ₆₃ Ag F ₅ P ₃ Se ₃ Si	
Formula weight	948.52	
Temperature	133(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/n	
Unit cell dimensions	a = 796.47(6) pm	$\alpha = 90^\circ$

	b = 2483.34(18) pm	$\beta = 98.155(3)^\circ$
	c = 2002.17(14) pm	$\gamma = 90^\circ$
Volume	3.9201(5) nm ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.607 Mg/m ³	
Absorption coefficient	3.494 mm ⁻¹	
F(000)	1912	
Crystal size	0.24 x 0.21 x 0.20 mm ³	
Theta range for data collection	1.31 to 30.53°	
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -35 ≤ k ≤ 35, -28 ≤ l ≤ 28	
Reflections collected	83609	
Independent reflections	11956 [R(int) = 0.0460]	
Completeness to theta = 30.00°	99.8 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7461 and 0.6550	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	11956 / 0 / 433	
Goodness-of-fit on F ²	1.049	
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0415, wR2 = 0.1067	
R indices (all data)	R1 = 0.0728, wR2 = 0.1173	
Largest diff. peak and hole	2748 and -1559 e.nm ⁻³	

Tabelle 6.3.41 Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkeln [°] für (iPr₃PSe)₃AgSiF₅

(23)

Ag(1)-Se(1)	256.98(5)	P(2)-C(10)	183.3(3)
Ag(1)-Se(2)	257.68(4)	P(2)-C(16)	183.4(3)
Ag(1)-Se(3)	258.46(4)	P(3)-C(22)	183.5(3)
Se(1)-P(1)	214.27(9)	P(3)-C(19)	183.6(3)
Se(2)-P(2)	215.90(9)	P(3)-C(25)	184.7(3)
Se(3)-P(3)	215.44(9)	Si-F(2)	153.8(4)
P(1)-C(7)	180.8(4)	Si-F(4)	156.3(3)
P(1)-C(4)	183.5(4)	Si-F(1)	159.2(3)
P(1)-C(1)	184.8(4)	Si-F(3)	162.4(3)
P(2)-C(13)	183.1(3)	Si-F(5)	162.7(3)
Se(1)-Ag(1)-Se(2)	120.853(16)	C(4)-P(1)-C(1)	103.5(2)
Se(1)-Ag(1)-Se(3)	121.774(15)	C(7)-P(1)-Se(1)	114.59(18)
Se(2)-Ag(1)-Se(3)	117.032(15)	C(4)-P(1)-Se(1)	111.94(16)
P(1)-Se(1)-Ag(1)	109.43(3)	C(1)-P(1)-Se(1)	108.58(13)
P(2)-Se(2)-Ag(1)	105.02(3)	C(13)-P(2)-C(10)	115.33(16)
P(3)-Se(3)-Ag(1)	106.10(3)	C(13)-P(2)-C(16)	107.22(16)
C(7)-P(1)-C(4)	109.7(2)	C(10)-P(2)-C(16)	105.20(15)
C(7)-P(1)-C(1)	107.92(19)	C(13)-P(2)-Se(2)	106.02(11)

C(10)-P(2)-Se(2)	111.76(11)	F(2)-Si-F(1)	91.1(3)
C(16)-P(2)-Se(2)	111.31(12)	F(4)-Si-F(1)	92.08(19)
C(22)-P(3)-C(19)	107.61(16)	F(2)-Si-F(3)	120.5(3)
C(22)-P(3)-C(25)	106.37(15)	F(4)-Si-F(3)	118.68(17)
C(19)-P(3)-C(25)	109.18(15)	F(1)-Si-F(3)	90.6(2)
C(22)-P(3)-Se(3)	111.22(11)	F(2)-Si-F(5)	88.9(2)
C(19)-P(3)-Se(3)	111.80(12)	F(4)-Si-F(5)	90.56(17)
C(25)-P(3)-Se(3)	110.46(11)	F(1)-Si-F(5)	176.9(2)
F(2)-Si-F(4)	120.7(3)	F(3)-Si-F(5)	86.72(17)

Tabelle 6.3.42 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für *i*Pr₃PSeCuCl (**24**)

Identification code	cruhla	
Empirical formula	C ₂₇ H ₆₃ Cl ₃ Cu ₃ P ₃ Se ₃	
Formula weight	1014.53	
Temperature	133(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)	
Unit cell dimensions	a = 1135.71(2) pm	α = 90°
	b = 1088.32(2) pm	β = 107.161(1)°
	c = 1731.45(3) pm	γ = 90°
Volume	2.04482(6) nm ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.648 Mg/m ³	
Absorption coefficient	4.546 mm ⁻¹	
F(000)	1020	
Crystal size	0.25 x 0.18 x 0.17 mm ³	
Theta range for data collection	1.88 to 30.54°	
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 16, -15 ≤ k ≤ 15, -24 ≤ l ≤ 24	
Reflections collected	43591	
Independent reflections	12442 [R(int) = 0.0278]	
Completeness to theta = 30.00°	99.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.5120 and 0.4212	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	12442 / 1 / 370	
Goodness-of-fit on F ²	0.940	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0202, wR2 = 0.0385	
R indices (all data)	R1 = 0.0243, wR2 = 0.0394	
Absolute structure parameter	0.018(3)	
Largest diff. peak and hole	742 and -431 e.nm ⁻³	

Tabelle 6.3.43 Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkeln [°] für *i*Pr₃PSeCuCl (**24**)

Se(1)-P(1)	219.01(5)	Se(1)-Cu(1)	237.17(3)
------------	-----------	-------------	-----------

Se(1)-Cu(3)	240.31(3)	P(3)-C(34)	182.20(19)
Se(2)-P(2)	219.44(5)	P(3)-C(37)	183.08(19)
Se(2)-Cu(1)	238.28(3)	P(3)-C(31)	183.2(2)
Se(2)-Cu(2)	238.54(3)	P(1)-C(11)	182.70(18)
Se(3)-P(3)	218.96(5)	P(1)-C(14)	182.93(19)
Se(3)-Cu(3)	236.18(3)	P(1)-C(17)	183.5(2)
Se(3)-Cu(2)	236.97(3)	P(2)-C(24)	182.59(19)
Cu(3)-Cl(3)	219.03(5)	P(2)-C(21)	183.00(19)
Cu(1)-Cl(1)	220.85(5)	P(2)-C(27)	183.0(2)
Cu(2)-Cl(2)	219.48(6)		
P(1)-Se(1)-Cu(1)	108.231(15)	C(34)-P(3)-C(37)	106.63(9)
P(1)-Se(1)-Cu(3)	101.421(16)	C(34)-P(3)-C(31)	107.21(9)
Cu(1)-Se(1)-Cu(3)	123.035(11)	C(37)-P(3)-C(31)	115.33(9)
P(2)-Se(2)-Cu(1)	104.447(15)	C(34)-P(3)-Se(3)	112.52(7)
P(2)-Se(2)-Cu(2)	102.088(16)	C(37)-P(3)-Se(3)	107.71(6)
Cu(1)-Se(2)-Cu(2)	120.060(11)	C(31)-P(3)-Se(3)	107.57(7)
P(3)-Se(3)-Cu(3)	110.939(15)	C(11)-P(1)-C(14)	115.24(9)
P(3)-Se(3)-Cu(2)	109.543(16)	C(11)-P(1)-C(17)	106.62(9)
Cu(3)-Se(3)-Cu(2)	135.130(12)	C(14)-P(1)-C(17)	106.47(9)
Cl(3)-Cu(3)-Se(3)	131.972(19)	C(11)-P(1)-Se(1)	107.51(6)
Cl(3)-Cu(3)-Se(1)	123.647(19)	C(14)-P(1)-Se(1)	109.04(6)
Se(3)-Cu(3)-Se(1)	104.375(10)	C(17)-P(1)-Se(1)	112.04(7)
Cl(1)-Cu(1)-Se(1)	121.266(17)	C(24)-P(2)-C(21)	115.78(9)
Cl(1)-Cu(1)-Se(2)	120.465(16)	C(24)-P(2)-C(27)	106.63(9)
Se(1)-Cu(1)-Se(2)	116.632(11)	C(21)-P(2)-C(27)	105.96(9)
Cl(2)-Cu(2)-Se(3)	126.831(17)	C(24)-P(2)-Se(2)	107.94(6)
Cl(2)-Cu(2)-Se(2)	126.005(17)	C(21)-P(2)-Se(2)	108.14(6)
Se(3)-Cu(2)-Se(2)	107.146(11)	C(27)-P(2)-Se(2)	112.52(6)

Tabelle 6.3.44 Wasserstoffkontakte für *i*Pr₃PSeCuCl (**24**) [pm]/ [°]

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(27)-H(27)...Cl(2)#1	100	283	351.7(2)	126.4
C(32)-H(32B)...Cl(1)#2	98	286	379.6(2)	161.2
C(26)-H(26A)...Cl(1)#3	98	289	373.3(2)	144.2
C(34)-H(34)...Cl(3)#4	100	260	353.6(2)	156.6
C(25)-H(25B)...Cl(1)#3	98	278	366.1(2)	149.7

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

#1 $-x+2, y+1/2, -z+2$ #2 $x+1, y, z$ #3 $-x+1, y-1/2, -z+2$ #4 $-x+2, y-1/2, -z+1$

Tabelle 6.3.45 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für $(i\text{Pr}_3\text{PSe})_2\text{CuCl}$ (**27**)

Identification code	frasin
Empirical formula	$\text{C}_{18} \text{H}_{42} \text{Cl Cu P}_2 \text{Se}_2$
Formula weight	577.37
Temperature	133(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	$\text{P}2(1)2(1)2(1)$
Unit cell dimensions	$a = 1240.45(8) \text{ pm}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 1363.17(8) \text{ pm}$ $\beta = 90^\circ$ $c = 1509.53(10) \text{ pm}$ $\gamma = 90^\circ$
Volume	$2.5525(3) \text{ nm}^3$
Z	4
Density (calculated)	1.502 Mg/m^3
Absorption coefficient	3.938 mm^{-1}
F(000)	1176
Crystal size	$0.30 \times 0.28 \times 0.22 \text{ mm}^3$
Theta range for data collection	2.01 to 30.54°
Index ranges	$-17 \leq h \leq 17, -19 \leq k \leq 19, -21 \leq l \leq 21$
Reflections collected	52939
Independent reflections	7799 [$R(\text{int}) = 0.0396$]
Completeness to $\theta = 30.00^\circ$	100.0 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.4779 and 0.4112
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	7799 / 0 / 229
Goodness-of-fit on F^2	1.026
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0239, wR2 = 0.0492$
R indices (all data)	$R1 = 0.0340, wR2 = 0.0524$
Absolute structure parameter	0.001(5)
Largest diff. peak and hole	713 and -359 e.nm^{-3}

Tabelle 6.3.46 Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkeln [°] für $(i\text{Pr}_3\text{PSe})_2\text{CuCl}$ (**27**)

Se(1)-P(1)	215.50(6)	P(1)-C(11)	183.9(2)
Se(1)-Cu	238.01(3)	P(1)-C(17)	184.4(2)
Se(2)-P(2)	215.56(5)	P(2)-C(24)	183.6(2)
Se(2)-Cu	238.22(4)	P(2)-C(27)	184.3(2)
Cu-Cl	221.42(6)	P(2)-C(21)	185.2(2)
P(1)-C(14)	183.9(2)		
P(1)-Se(1)-Cu	107.480(17)	P(2)-Se(2)-Cu	100.854(17)

Cl-Cu-Se(1)	126.037(18)	C(17)-P(1)-Se(1)	109.53(7)
Cl-Cu-Se(2)	129.263(18)	C(24)-P(2)-C(27)	108.76(10)
Se(1)-Cu-Se(2)	104.286(12)	C(24)-P(2)-C(21)	106.05(10)
C(14)-P(1)-C(11)	106.07(10)	C(27)-P(2)-C(21)	107.28(10)
C(14)-P(1)-C(17)	109.24(10)	C(24)-P(2)-Se(2)	110.40(7)
C(11)-P(1)-C(17)	109.02(10)	C(27)-P(2)-Se(2)	111.61(7)
C(14)-P(1)-Se(1)	110.62(7)	C(21)-P(2)-Se(2)	112.50(7)
C(11)-P(1)-Se(1)	112.26(8)		

Tabelle 6.3.47 Wasserstoffkontakte für $(i\text{Pr}_3\text{PSe})_2\text{CuCl}$ (**27**) [pm]/ [°]

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(11)-H(11)...Cl#1	100	296	395.8(2)	173.9
C(15)-H(15B)...Cl#1	98	287	360.6(3)	132.8
C(16)-H(16A)...Se(2)#2	98	295	388.9(2)	161.1
C(21)-H(21)...Cl#3	100	283	358.5(2)	132.4
C(26)-H(26C)...Se(1)#4	98	301	393.1(2)	156.9

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

#1 $x-1/2, -y+1/2, -z+2$ #2 $-x+1/2, -y+1, z+1/2$ #3 $-x+1, y-1/2, -z+3/2$ #4 $x+1/2, -y+1/2, -z+1$ **Tabelle 6.3.48** Kristalldaten und Strukturverfeinerung für $(i\text{Pr}_3\text{PSe})_2\text{CuBr}$ (**28**)

Identification code	veju	
Empirical formula	$\text{C}_{18} \text{H}_{42} \text{Br Cu P}_2 \text{Se}_2$	
Formula weight	621.83	
Temperature	133(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	Pca2(1)	
Unit cell dimensions	$a = 2702.87(5) \text{ pm}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 847.53(2) \text{ pm}$	$\beta = 90^\circ$
	$c = 1140.07(2) \text{ pm}$	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$2.61163(9) \text{ nm}^3$	
Z	4	
Density (calculated)	1.581 Mg/m^3	
Absorption coefficient	5.277 mm^{-1}	
F(000)	1248	
Crystal size	$0.22 \times 0.20 \times 0.13 \text{ mm}^3$	
Theta range for data collection	$1.51 \text{ to } 30.52^\circ$	
Index ranges	$-38 \leq h \leq 38, -12 \leq k \leq 12, -16 \leq l \leq 16$	
Reflections collected	53644	
Independent reflections	7935 [R(int) = 0.0511]	

Completeness to $\theta = 30.00^\circ$	100.0 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.5470 and 0.4252
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	7935 / 1 / 229
Goodness-of-fit on F^2	1.031
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0300$, $wR2 = 0.0611$
R indices (all data)	$R1 = 0.0470$, $wR2 = 0.0676$
Absolute structure parameter	0.011(7)
Largest diff. peak and hole	550 and -415 e.nm ⁻³

Tabelle 6.3.49 Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkeln [°] für $(iPr_3PSe)_2CuBr$ (**28**)

Br-Cu	234.90(5)	P(1)-C(11)	183.6(3)
Cu-Se(1)	236.66(5)	P(1)-C(17)	183.9(3)
Cu-Se(2)	240.91(6)	P(2)-C(21)	184.5(4)
Se(1)-P(1)	215.58(8)	P(2)-C(27)	184.6(3)
Se(2)-P(2)	214.24(9)	P(2)-C(24)	185.2(3)
P(1)-C(14)	183.5(3)		
Br-Cu-Se(1)	131.53(2)	C(11)-P(1)-Se(1)	109.29(12)
Br-Cu-Se(2)	127.265(19)	C(17)-P(1)-Se(1)	110.06(11)
Se(1)-Cu-Se(2)	101.135(19)	C(21)-P(2)-C(27)	110.32(18)
P(1)-Se(1)-Cu	108.03(3)	C(21)-P(2)-C(24)	104.49(17)
P(2)-Se(2)-Cu	99.60(3)	C(27)-P(2)-C(24)	105.98(16)
C(14)-P(1)-C(11)	106.90(18)	C(21)-P(2)-Se(2)	111.29(14)
C(14)-P(1)-C(17)	110.19(15)	C(27)-P(2)-Se(2)	111.44(11)
C(11)-P(1)-C(17)	108.71(15)	C(24)-P(2)-Se(2)	112.99(11)
C(14)-P(1)-Se(1)	111.61(11)		

Tabelle 6.3.50 Wasserstoffkontakte für $(iPr_3PSe)_2CuBr$ (**28**) [pm]/ [°]

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(14)-H(14)···Se(1)#1	100	295	375.7(3)	138.2
C(17)-H(17)···Br#2	100	295	381.6(3)	145.6
C(19)-H(19B)···Se(2)#1	98	306	383.9(4)	137.8
C(24)-H(24)···Br#3	100	304	402.3(3)	167.2
C(28)-H(28C)···Br#3	98	299	384.5(4)	146.4

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

#1 -x+1,-y+1,z-1/2 #2 x,y-1,z #3 -x+1/2,y,z+1/2

Tabelle 6.3.51 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für $(i\text{Pr}_3\text{PSe})_2\text{CuI}$ (**29**)

Identification code	nalba	
Empirical formula	$\text{C}_{18}\text{H}_{42}\text{CuI}\text{P}_2\text{Se}_2$	
Formula weight	668.82	
Temperature	133(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	Pca2(1)	
Unit cell dimensions	$a = 2874.98(18)$ pm	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 830.97(12)$ pm	$\beta = 90^\circ$
	$c = 1120.13(14)$ pm	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$2.6760(5)$ nm ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.660 Mg/m ³	
Absorption coefficient	4.811 mm ⁻¹	
F(000)	1320	
Crystal size	$0.17 \times 0.15 \times 0.10$ mm ³	
Theta range for data collection	1.42 to 30.52°	
Index ranges	$-41 \leq h \leq 40$, $-11 \leq k \leq 11$, $-15 \leq l \leq 15$	
Reflections collected	53999	
Independent reflections	8116 [R(int) = 0.0986]	
Completeness to $\theta = 30.00^\circ$	100.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.6448 and 0.3774	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	8116 / 1 / 229	
Goodness-of-fit on F ²	1.023	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0489$, $wR2 = 0.1018$	
R indices (all data)	$R1 = 0.0990$, $wR2 = 0.1224$	
Absolute structure parameter	0.019(16)	
Largest diff. peak and hole	1911 and -1460 e.nm ⁻³	

Tabelle 6.3.52 Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkeln [°] für $(i\text{Pr}_3\text{PSe})_2\text{CuI}$ (**29**)

I-Cu	249.42(11)	P(1)-C(4)	183.9(7)
Se(1)-P(1)	214.5(2)	P(1)-C(1)	186.4(8)
Se(1)-Cu	238.80(13)	P(2)-C(13)	183.5(8)
Se(2)-P(2)	215.17(18)	P(2)-C(10)	184.0(8)
Se(2)-Cu	237.26(12)	P(2)-C(16)	184.3(7)
P(1)-C(7)	182.6(9)		
P(1)-Se(1)-Cu	105.93(6)	Se(1)-Cu-I	129.76(5)
P(2)-Se(2)-Cu	109.98(6)	C(7)-P(1)-C(4)	106.1(4)
Se(2)-Cu-Se(1)	98.26(4)	C(7)-P(1)-C(1)	109.1(4)
Se(2)-Cu-I	131.98(5)	C(4)-P(1)-C(1)	107.5(4)

C(7)-P(1)-Se(1)	112.9(3)	C(10)-P(2)-C(16)	109.0(4)
C(4)-P(1)-Se(1)	112.0(3)	C(13)-P(2)-Se(2)	110.4(3)
C(1)-P(1)-Se(1)	109.0(3)	C(10)-P(2)-Se(2)	110.5(3)
C(13)-P(2)-C(10)	107.2(4)	C(16)-P(2)-Se(2)	111.0(2)
C(13)-P(2)-C(16)	108.6(3)		

Tabelle 6.3.53 Wasserstoffkontakte für $(i\text{Pr}_3\text{PSe})_2\text{CuI}$ (**29**) [pm]/ [°]

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(6)-H(6C)...I#1	98	325	420.5(8)	164.3
C(7)-H(7)...I#1	100	307	399.7(9)	154.1
C(10)-H(10)...Se(2)#2	100	312	394.7(8)	140.6
C(15)-H(15B)...I#3	98	334	428.3(9)	163.0
C(16)-H(16)...I#3	100	314	408.1(8)	158.1
C(18)-H(18A)...Se(1)#2	98	297	375.2(8)	137.8

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

#1 $-x+3/2, y, z+1/2$ #2 $-x+2, -y+2, z-1/2$ #3 $x, y+1, z$ **Tabelle 6.3.54** Kristalldaten und Strukturverfeinerung für $(i\text{Pr}_3\text{PTe})_2\text{AgSbF}_6$ (**34**)

Identification code	gaina	
Empirical formula	$\text{C}_{18} \text{H}_{42} \text{Ag F}_6 \text{P}_2 \text{Sb Te}_2$	
Formula weight	919.28	
Temperature	133(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 21/c	
Unit cell dimensions	$a = 2855.66(15) \text{ pm}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 842.21(5) \text{ pm}$	$\beta = 118.8840(10)^\circ$
	$c = 2824.25(15) \text{ pm}$	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$5.9475(6) \text{ nm}^3$	
Z	8	
Density (calculated)	2.053 Mg/m^3	
Absorption coefficient	3.640 mm^{-1}	
F(000)	3488	
Crystal size	$0.21 \times 0.14 \times 0.11 \text{ mm}^3$	
Theta range for data collection	$0.81 \text{ to } 28.58^\circ$	
Index ranges	$-38 \leq h \leq 38, -11 \leq k \leq 11, -37 \leq l \leq 37$	
Reflections collected	107897	
Independent reflections	15108 [R(int) = 0.0850]	
Completeness to $\theta = 28.58^\circ$	99.3 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.6902 and 0.6108	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	

Data / restraints / parameters	15108 / 0 / 565
Goodness-of-fit on F ²	1.025
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0448, wR2 = 0.0812
R indices (all data)	R1 = 0.0910, wR2 = 0.0956
Largest diff. peak and hole	1826 and -1121 e.nm ⁻³

Tabelle 6.3.55 Ausgewählte Bindungslängen und -winkeln [pm/°] für (iPr₃PTe)₂AgSbF₆**(34)**

Te(1)-P(1)	243.46(15)	Sb(2)-F(24)	184.7(6)
Te(1)-Ag(1)#1	278.57(7)	Sb(2)-F(23)	186.1(6)
Te(1)-Ag(1)	293.59(7)	Sb(2)-F(26)	186.4(4)
Te(2)-P(2)	241.94(15)	Sb(2)-F(25)	187.4(4)
Te(2)-Ag(1)#2	280.36(7)	Ag(1)-Te(1)#1	278.57(7)
Te(2)-Ag(1)	285.57(7)	Ag(1)-Te(2)#2	280.35(7)
Te(3)-P(3)	242.18(15)	Ag(2)-Te(3)#3	287.40(7)
Te(3)-Ag(2)	279.43(7)	Ag(2)-Te(4)#4	290.11(7)
Te(3)-Ag(2)#3	287.40(7)	P(1)-C(14)	183.1(7)
Te(4)-P(4)	242.57(15)	P(1)-C(11)	183.3(7)
Te(4)-Ag(2)	276.92(7)	P(1)-C(17)	185.6(7)
Te(4)-Ag(2)#4	290.11(7)	P(2)-C(27)	183.0(6)
Sb(1)-F(12)	185.4(5)	P(2)-C(21)	183.3(6)
Sb(1)-F(11)	186.5(4)	P(2)-C(24)	184.6(7)
Sb(1)-F(14)	186.5(4)	P(3)-C(37)	182.9(6)
Sb(1)-F(15)	186.7(4)	P(3)-C(34)	183.2(6)
Sb(1)-F(13)	187.1(4)	P(3)-C(31)	183.9(6)
Sb(1)-F(16)	188.0(4)	P(4)-C(44)	182.8(6)
Sb(2)-F(21)	181.3(6)	P(4)-C(47)	183.8(6)
Sb(2)-F(22)	182.6(6)	P(4)-C(41)	185.3(7)
P(1)-Te(1)-Ag(1)#1	113.30(5)	Ag(2)-Te(4)-Ag(2)#4	92.553(19)
P(1)-Te(1)-Ag(1)	126.16(5)	F(12)-Sb(1)-F(11)	90.1(2)
Ag(1)#1-Te(1)-Ag(1)	94.535(19)	F(12)-Sb(1)-F(14)	179.5(3)
P(2)-Te(2)-Ag(1)#2	111.80(4)	F(11)-Sb(1)-F(14)	89.8(2)
P(2)-Te(2)-Ag(1)	125.47(4)	F(12)-Sb(1)-F(15)	89.6(2)
Ag(1)#2-Te(2)-Ag(1)	97.800(19)	F(11)-Sb(1)-F(15)	179.5(2)
P(3)-Te(3)-Ag(2)	112.83(4)	F(14)-Sb(1)-F(15)	90.5(2)
P(3)-Te(3)-Ag(2)#3	130.58(4)	F(12)-Sb(1)-F(13)	91.9(3)
Ag(2)-Te(3)-Ag(2)#3	100.961(19)	F(11)-Sb(1)-F(13)	88.8(2)
P(4)-Te(4)-Ag(2)	111.28(4)	F(14)-Sb(1)-F(13)	88.6(2)
P(4)-Te(4)-Ag(2)#4	123.89(4)	F(15)-Sb(1)-F(13)	90.7(2)

F(12)-Sb(1)-F(16)	91.4(3)	Te(3)-Ag(2)-Te(3)#3	79.039(18)
F(11)-Sb(1)-F(16)	91.1(2)	Te(4)-Ag(2)-Te(4)#4	87.446(19)
F(14)-Sb(1)-F(16)	88.2(2)	Te(3)-Ag(2)-Te(4)#4	116.04(2)
F(15)-Sb(1)-F(16)	89.36(19)	Te(3)#3-Ag(2)-Te(4)#4	117.67(2)
F(13)-Sb(1)-F(16)	176.8(2)	C(14)-P(1)-C(11)	107.9(3)
F(21)-Sb(2)-F(22)	92.2(5)	C(14)-P(1)-C(17)	107.1(4)
F(21)-Sb(2)-F(24)	90.4(4)	C(11)-P(1)-C(17)	107.9(3)
F(22)-Sb(2)-F(24)	177.3(5)	C(14)-P(1)-Te(1)	111.8(2)
F(21)-Sb(2)-F(23)	177.4(4)	C(11)-P(1)-Te(1)	109.9(2)
F(22)-Sb(2)-F(23)	90.4(4)	C(17)-P(1)-Te(1)	112.1(2)
F(24)-Sb(2)-F(23)	86.9(3)	C(27)-P(2)-C(21)	107.8(3)
F(21)-Sb(2)-F(26)	90.9(2)	C(27)-P(2)-C(24)	114.4(3)
F(22)-Sb(2)-F(26)	90.1(2)	C(21)-P(2)-C(24)	106.9(3)
F(24)-Sb(2)-F(26)	90.6(2)	C(27)-P(2)-Te(2)	108.2(2)
F(23)-Sb(2)-F(26)	89.5(2)	C(21)-P(2)-Te(2)	110.7(2)
F(21)-Sb(2)-F(25)	89.3(2)	C(24)-P(2)-Te(2)	108.9(2)
F(22)-Sb(2)-F(25)	89.2(2)	C(37)-P(3)-C(34)	107.0(3)
F(24)-Sb(2)-F(25)	90.2(2)	C(37)-P(3)-C(31)	106.8(3)
F(23)-Sb(2)-F(25)	90.3(3)	C(34)-P(3)-C(31)	114.6(3)
F(26)-Sb(2)-F(25)	179.2(2)	C(37)-P(3)-Te(3)	112.3(2)
Te(1)#1-Ag(1)-Te(2)#2	128.13(2)	C(34)-P(3)-Te(3)	108.97(19)
Te(1)#1-Ag(1)-Te(2)	131.12(2)	C(31)-P(3)-Te(3)	107.3(2)
Te(2)#2-Ag(1)-Te(2)	82.197(19)	C(44)-P(4)-C(47)	108.8(3)
Te(1)#1-Ag(1)-Te(1)	85.464(19)	C(44)-P(4)-C(41)	109.1(3)
Te(2)#2-Ag(1)-Te(1)	120.00(2)	C(47)-P(4)-C(41)	106.8(3)
Te(2)-Ag(1)-Te(1)	113.67(2)	C(44)-P(4)-Te(4)	108.8(2)
Te(4)-Ag(2)-Te(3)	134.78(2)	C(47)-P(4)-Te(4)	110.9(2)
Te(4)-Ag(2)-Te(3)#3	125.52(2)	C(41)-P(4)-Te(4)	112.3(2)

Tabelle 6.3.56 Wasserstoffkontakte für $(i\text{Pr}_3\text{PTe})_2\text{AgSbF}_6$ (**34**) [pm]/ [°]

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(11)-H(11)...F(22)#5	100	236	333.1(9)	162.9
C(15)-H(15A)...F(23)#6	98	261	350.8(10)	152.6
C(44)-H(44)...F(11)#7	100	239	331.8(8)	153.4
C(48)-H(48B)...F(11)#7	98	245	335.3(9)	152.7
C(48)-H(48C)...F(12)#8	98	254	346.9(9)	157.7
C(39)-H(39B)...F(21)#9	98	253	343.4(10)	153.4
C(27)-H(27)...F(25)#6	100	257	339.1(8)	138.7

C(28)-H(28A)··F(22)#6 98 256 345.3(10) 151.4

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

#1 -x,-y,-z #2 -x,-y+1,-z #3 -x+1,-y+2,-z #4 -x+1,-y+3,-z #5 x,y-1,z
 #6 -x,y-1/2,-z+1/2 #7 -x+1,y+1/2,-z+1/2 #8 x,y+1,z #9 -x,-y+2,-z

Tabelle 6.3.57 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für $(i\text{Pr}_3\text{PTe})_3\text{AgNMs}_2$ **(35)**

Identification code	benia		
Empirical formula	C ₂₉ H ₆₉ Ag N O ₄ P ₃ S ₂ Te ₃		
Formula weight	1143.55		
Temperature	133(2) K		
Wavelength	0.71073 Å		
Crystal system	Monoclinic		
Space group	C2/c		
Unit cell dimensions	a = 4544.29(18) pm	α= 90°	
	b = 819.87(3) pm	β= 127.340(2)°	
	c = 2999.06(13) pm	γ= 90°	
Volume	8.8836(6) nm ³		
Z	8		
Density (calculated)	1.710 Mg/m ³		
Absorption coefficient	2.617 mm ⁻¹		
F(000)	4496		
Crystal size	0.25 x 0.23 x 0.18 mm ³		
Theta range for data collection	1.13 to 30.54°		
Index ranges	-64<=h<=64, -11<=k<=11, -42<=l<=42		
Reflections collected	85568		
Independent reflections	13574 [R(int) = 0.0517]		
Completeness to theta = 30.00°	100.0 %		
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents		
Max. and min. transmission	0.6502 and 0.4993		
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²		
Data / restraints / parameters	13574 / 2 / 412		
Goodness-of-fit on F ²	1.028		
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0341, wR2 = 0.0754		
R indices (all data)	R1 = 0.0541, wR2 = 0.0828		
Largest diff. peak and hole	2596 and -2260 e.nm ⁻³		

Tabelle 6.3.58 Ausgewählte Bindungslängen und -winkeln [pm/°] für $(i\text{Pr}_3\text{PTe})_3\text{AgNMs}_2$ **(35)**

Te(1)-Te(1')	73.63(12)	Te(2)-Ag	271.74(3)
Te(1)-P(1)	247.94(11)	Te(3)-P(3)	240.01(7)
Te(1)-Ag	273.27(4)	Te(3)-Ag	273.43(3)
Te(1')-P(1)	226.32(13)	S(1)-O(1)	143.9(3)
Te(1')-Ag	267.09(10)	S(1)-O(2)	144.6(3)
Te(2)-P(2)	240.51(8)	S(1)-N	159.4(4)

S(1)-C(2)	175.9(4)	P(1)-C(14)	183.5(5)
S(2)-O(3)	144.4(2)	P(2)-C(24)	183.2(3)
S(2)-O(4)	144.6(3)	P(2)-C(21)	183.5(3)
S(2)-N	158.7(4)	P(2)-C(27)	183.8(3)
S(2)-C(1)	177.0(4)	P(3)-C(31)	183.6(3)
P(1)-C(17)	181.0(4)	P(3)-C(37)	183.9(3)
P(1)-C(11)	181.5(4)	P(3)-C(34)	183.9(3)
Te(1')-Te(1)-P(1)	64.58(9)	N-S(2)-C(1)	107.41(19)
Te(1')-Te(1)-Ag	77.42(9)	C(17)-P(1)-C(11)	107.2(2)
P(1)-Te(1)-Ag	99.68(3)	C(17)-P(1)-C(14)	107.2(3)
Te(1)-Te(1')-P(1)	98.33(10)	C(11)-P(1)-C(14)	110.7(4)
Te(1)-Te(1')-Ag	86.97(10)	C(17)-P(1)-Te(1')	123.62(14)
P(1)-Te(1')-Ag	107.52(4)	C(11)-P(1)-Te(1')	102.15(15)
P(2)-Te(2)-Ag	105.81(2)	C(14)-P(1)-Te(1')	105.7(2)
P(3)-Te(3)-Ag	105.73(2)	C(17)-P(1)-Te(1)	106.74(13)
Te(1')-Ag-Te(2)	120.85(2)	C(11)-P(1)-Te(1)	112.73(13)
Te(1')-Ag-Te(1)	15.61(3)	C(14)-P(1)-Te(1)	111.9(2)
Te(2)-Ag-Te(1)	122.762(12)	Te(1')-P(1)-Te(1)	17.09(3)
Te(1')-Ag-Te(3)	124.79(2)	C(24)-P(2)-C(21)	106.77(15)
Te(2)-Ag-Te(3)	114.164(10)	C(24)-P(2)-C(27)	106.62(14)
Te(1)-Ag-Te(3)	121.653(13)	C(21)-P(2)-C(27)	113.46(16)
O(1)-S(1)-O(2)	115.89(19)	C(24)-P(2)-Te(2)	110.11(11)
O(1)-S(1)-N	107.2(2)	C(21)-P(2)-Te(2)	108.19(11)
O(2)-S(1)-N	113.21(18)	C(27)-P(2)-Te(2)	111.56(11)
O(1)-S(1)-C(2)	106.7(2)	C(31)-P(3)-C(37)	105.97(15)
O(2)-S(1)-C(2)	106.5(2)	C(31)-P(3)-C(34)	106.21(15)
N-S(1)-C(2)	106.80(19)	C(37)-P(3)-C(34)	115.19(15)
O(3)-S(2)-O(4)	115.48(18)	C(31)-P(3)-Te(3)	109.66(11)
O(3)-S(2)-N	113.61(17)	C(37)-P(3)-Te(3)	112.07(10)
O(4)-S(2)-N	107.48(19)	C(34)-P(3)-Te(3)	107.51(10)
O(3)-S(2)-C(1)	106.08(17)	S(2)-N-S(1)	120.71(19)
O(4)-S(2)-C(1)	106.24(19)		

Tabelle 6.3.59 Wasserstoffkontakte für $(i\text{Pr}_3\text{PTe})_3\text{AgNMs}_2$ (**35**) [pm]/ [°]

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(21)-H(21)...Te(2)#1	100	300	392.5(3)	153.6
C(24)-H(24)...O(4)#2	100	242	328.7(4)	145.2

C(39)-H(39A)···O(3)#3 98 260 353.8(4) 160.8

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

#1 -x+1/2,-y+5/2,-z #2 -x,y+1,-z-1/2 #3 -x,-y+2,-z

Tabelle 6.3.60 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für (iPr₃PTe)₃AgSbF₆ (**36**)

Identification code	gaine	
Empirical formula	C ₂₇ H ₆₃ Ag F ₆ P ₃ Sb Te ₃	
Formula weight	1207.10	
Temperature	133(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 856.27(10) pm	α = 91.439(2)°
	b = 2473.4(3) pm	β = 90.539(2)°
	c = 3963.9(4) pm	γ = 90.152(2)°
Volume	8.3922(16) nm ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.911 Mg/m ³	
Absorption coefficient	3.312 mm ⁻¹	
F(000)	4624	
Crystal size	0.22 x 0.18 x 0.16 mm ³	
Theta range for data collection	0.82 to 26.37°	
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, -30 ≤ k ≤ 30, -49 ≤ l ≤ 49	
Reflections collected	136307	
Independent reflections	34258 [R(int) = 0.1073]	
Completeness to theta = 26.37°	99.7 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.6193 and 0.4809	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	34258 / 394 / 1509	
Goodness-of-fit on F ²	1.167	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.1153, wR2 = 0.2492	
R indices (all data)	R1 = 0.1526, wR2 = 0.2634	
Largest diff. peak and hole	9095 and -3385 e.nm ⁻³	

Tabelle 6.3.61 Ausgewählte Bindungslängen und -winkeln [pm/°] für (iPr₃PTe)₃AgSbF₆ (**36**)

Ag(1)-Te(2)	270.71	P(1)-C(17)	182.52
Ag(1)-Te(1)	270.79	P(1)-C(14)	183.31
Ag(1)-Te(3)	274.00	P(2)-C(27)	182.14
Te(1)-P(1)	238.15	P(2)-C(21)	184.32
Te(2)-P(2)	238.79	P(2)-C(24)	187.55
Te(3)-P(3)	239.31	P(3)-C(31)	183.46
P(1)-C(11)	181.55	P(3)-C(37)	184.39

P(3)-C(34)	186.50	Te(11)-P(11)	239.82
Ag(2)-Te(4)	268.49	Te(12)-P(12)	238.01
Ag(2)-Te(6)	271.25	P(10)-C(107)	183.58
Ag(2)-Te(5)	271.83	P(10)-C(101)	183.95
Te(4)-P(4)	240.44	P(10)-C(104)	184.92
Te(5)-P(5)	240.46	P(11)-C(114)	180.86
Te(6)-P(6)	237.73	P(11)-C(111)	181.61
P(4)-C(41)	182.33	P(11)-C(117)	182.13
P(4)-C(47)	183.21	P(12)-C(121)	177.51
P(4)-C(44)	183.76	P(12)-C(127)	183.49
P(5)-C(57)	183.19	P(12)-C(124)	184.03
P(5)-C(51)	184.11	Sb(1)-F(6)	183.44
P(5)-C(54)	185.35	Sb(1)-F(4)	183.48
P(6)-C(67)	180.78	Sb(1)-F(3)	184.21
P(6)-C(61)	182.45	Sb(1)-F(1)	184.47
P(6)-C(64)	182.79	Sb(1)-F(2)	184.95
Ag(3)-Te(8)	269.39	Sb(1)-F(5)	186.21
Ag(3)-Te(9)	272.09	Sb(2)-F(12)	182.36
Ag(3)-Te(7)	273.91	Sb(2)-F(7)	183.52
Te(7)-P(7)	238.95	Sb(2)-F(11)	183.65
Te(8)-P(8)	240.11	Sb(2)-F(9)	184.25
Te(9)-P(9)	240.74	Sb(2)-F(10)	184.79
P(7)-C(77)	183.01	Sb(2)-F(8)	185.49
P(7)-C(71)	185.08	Sb(3)-F(15)	181.42
P(7)-C(74)	185.75	Sb(3)-F(14)	182.51
P(8)-C(81)	182.36	Sb(3)-F(13)	183.12
P(8)-C(84)	183.61	Sb(3)-F(17)	183.35
P(8)-C(87)	185.52	Sb(3)-F(18)	184.03
P(9)-C(97)	177.12	Sb(3)-F(16)	184.18
P(9)-C(94)	183.56	Sb(4)-F(23)	181.40
P(9)-C(91)	186.37	Sb(4)-F(19)	181.46
Ag(4)-Te(10)	270.38	Sb(4)-F(22)	183.62
Ag(4)-Te(12)	272.32	Sb(4)-F(21)	183.73
Ag(4)-Te(11)	273.13	Sb(4)-F(20)	184.01
Te(10)-P(10)	240.16	Sb(4)-F(24)	184.47
Te(2)-Ag(1)-Te(1)	127.6	P(2)-Te(2)-Ag(1)	105.4
Te(2)-Ag(1)-Te(3)	111.3	P(3)-Te(3)-Ag(1)	105.3
Te(1)-Ag(1)-Te(3)	119.8	C(11)-P(1)-C(17)	109.0
P(1)-Te(1)-Ag(1)	101.3	C(11)-P(1)-C(14)	105.3

C(17)-P(1)-C(14)	114.8	C(64)-P(6)-Te(6)	112.6
C(11)-P(1)-Te(1)	109.9	Te(8)-Ag(3)-Te(9)	127.3
C(17)-P(1)-Te(1)	111.3	Te(8)-Ag(3)-Te(7)	114.9
C(14)-P(1)-Te(1)	106.4	Te(9)-Ag(3)-Te(7)	116.5
C(27)-P(2)-C(21)	105.3	P(7)-Te(7)-Ag(3)	107.4
C(27)-P(2)-C(24)	115.1	P(8)-Te(8)-Ag(3)	104.4
C(21)-P(2)-C(24)	105.1	P(9)-Te(9)-Ag(3)	100.6
C(27)-P(2)-Te(2)	106.5	C(77)-P(7)-C(71)	114.1
C(21)-P(2)-Te(2)	114.0	C(77)-P(7)-C(74)	105.8
C(24)-P(2)-Te(2)	111.0	C(71)-P(7)-C(74)	106.4
C(31)-P(3)-C(37)	108.1	C(77)-P(7)-Te(7)	113.0
C(31)-P(3)-C(34)	113.2	C(71)-P(7)-Te(7)	107.6
C(37)-P(3)-C(34)	104.6	C(74)-P(7)-Te(7)	109.7
C(31)-P(3)-Te(3)	105.9	C(81)-P(8)-C(84)	104.7
C(37)-P(3)-Te(3)	111.0	C(81)-P(8)-C(87)	110.6
C(34)-P(3)-Te(3)	114.0	C(84)-P(8)-C(87)	107.9
Te(4)-Ag(2)-Te(6)	123.4	C(81)-P(8)-Te(8)	114.1
Te(4)-Ag(2)-Te(5)	119.5	C(84)-P(8)-Te(8)	109.4
Te(6)-Ag(2)-Te(5)	116.6	C(87)-P(8)-Te(8)	109.9
P(4)-Te(4)-Ag(2)	103.4	C(97)-P(9)-C(94)	106.8
P(5)-Te(5)-Ag(2)	107.2	C(97)-P(9)-C(91)	103.8
P(6)-Te(6)-Ag(2)	104.3	C(94)-P(9)-C(91)	115.8
C(41)-P(4)-C(47)	104.0	C(97)-P(9)-Te(9)	113.4
C(41)-P(4)-C(44)	107.0	C(94)-P(9)-Te(9)	109.9
C(47)-P(4)-C(44)	114.9	C(91)-P(9)-Te(9)	107.3
C(41)-P(4)-Te(4)	112.9	Te(10)-Ag(4)-Te(12)	129.4
C(47)-P(4)-Te(4)	106.4	Te(10)-Ag(4)-Te(11)	116.0
C(44)-P(4)-Te(4)	111.5	Te(12)-Ag(4)-Te(11)	114.1
C(57)-P(5)-C(51)	104.2	P(10)-Te(10)-Ag(4)	105.3
C(57)-P(5)-C(54)	115.9	P(11)-Te(11)-Ag(4)	108.7
C(51)-P(5)-C(54)	109.0	P(12)-Te(12)-Ag(4)	99.4
C(57)-P(5)-Te(5)	111.9	C(107)-P(10)-C(101)	114.7
C(51)-P(5)-Te(5)	111.0	C(107)-P(10)-C(104)	106.9
C(54)-P(5)-Te(5)	104.8	C(101)-P(10)-C(104)	107.4
C(67)-P(6)-C(61)	106.6	C(107)-P(10)-Te(10)	107.0
C(67)-P(6)-C(64)	103.8	C(101)-P(10)-Te(10)	109.6
C(61)-P(6)-C(64)	116.2	C(104)-P(10)-Te(10)	111.2
C(67)-P(6)-Te(6)	111.0	C(114)-P(11)-C(111)	104.2
C(61)-P(6)-Te(6)	106.5	C(114)-P(11)-C(117)	106.4

C(111)-P(11)-C(117)	114.8	C(121)-P(12)-C(124)	108.7
C(114)-P(11)-Te(11)	111.8	C(127)-P(12)-C(124)	107.8
C(111)-P(11)-Te(11)	113.1	C(121)-P(12)-Te(12)	111.0
C(117)-P(11)-Te(11)	106.5	C(127)-P(12)-Te(12)	112.5
C(121)-P(12)-C(127)	103.8	C(124)-P(12)-Te(12)	112.6

Tabelle 6.3.62 Wasserstoffkontakte für (iPr₃PTe)₃AgSbF₆ (**36**) [pm]/ [°]

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(12)-H(12A)...Te(2)#1	98	338	429.1	156.2
C(54)-H(54)...Te(5)#2	100	328	417.4	149.1
C(36)-H(36C)...Te(6)#3	98	327	408.5	141.5
C(59)-H(59C)...Te(9)#1	98	317	408.4	156.7
C(36)-H(36A)...F(19)#4	98	246	342.3	167.3
C(48)-H(48C)...F(24)#1	98	240	331.6	154.6
C(69)-H(69C)...F(13)#2	98	254	349.0	164.8
C(74)-H(74)...F(1)#1	100	259	356.1	164.2
C(88)-H(88A)...F(7)#5	98	255	336.7	141.2
C(107)-H(107)...F(3)#6	100	256	348.2	153.3

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

#1 x+1,y,z #2 -x+3,-y,-z #3 -x+2,-y+1,-z #4 x-1,y,z #5 -x+2,-y,-z+1 #6 -x+1,-y+1,-z+1

Tabelle 6.3.63 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für (iPr₃PTe)₄Ag_{3.27}I_{3.27} (**37**)

Identification code	moldo	
Empirical formula	C ₃₆ H ₈₄ Ag _{3.27} I _{3.27} P ₄ Te ₄	
Formula weight	1919.01	
Temperature	133(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)	
Unit cell dimensions	a = 1078.08(4) pm	α = 90°
	b = 1609.02(6) pm	β = 90.9870(10)°
	c = 1705.95(7) pm	γ = 90°
Volume	2.9588(2) nm ³	
Z	2	
Density (calculated)	2.154 Mg/m ³	
Absorption coefficient	4.839 mm ⁻¹	
F(000)	1790	
Crystal size	0.21 x 0.15 x 0.11 mm ³	
Theta range for data collection	1.19 to 30.60°	
Index ranges	-15<=h<=15, -22<=k<=23, -24<=l<=24	

Reflections collected	64205
Independent reflections	18077 [R(int) = 0.0434]
Completeness to theta = 30.00°	99.7 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.5852 and 0.4364
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	18077 / 1 / 489
Goodness-of-fit on F ²	1.025
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0440, wR2 = 0.0959
R indices (all data)	R1 = 0.0695, wR2 = 0.1065
Absolute structure parameter	0.00(2)
Largest diff. peak and hole	2885 and -2298 e.nm ⁻³

Tabelle 6.3.64 Ausgewählte Bindungslängen und -winkeln [pm/°] für (iPr₃PTe)₄Ag_{3.27}I_{3.27}

37

I(1)-Ag(1)	269.48(10)	Te(4)-Ag(4)	274.0(4)
I(2)-Ag(2)	270.87(9)	Te(4)-Ag(2)	277.48(9)
I(3)-Ag(3)	275.11(8)	Te(4)-Ag(3)	292.58(9)
I(4)-Ag(4)	266.5(4)	P(1)-C(11)	181.9(9)
Te(1)-P(1)	241.1(2)	P(1)-C(17)	183.4(9)
Te(1)-Ag(4)	263.1(4)	P(1)-C(14)	184.2(10)
Te(1)-Ag(1)	283.31(12)	P(2)-C(21)	182.4(7)
Te(1)-Ag(3)	291.80(9)	P(2)-C(24)	183.1(8)
Te(2)-P(2)	242.10(16)	P(2)-C(27)	184.7(8)
Te(2)-Ag(2)	280.74(8)	P(3)-C(31)	183.3(7)
Te(2)-Ag(1)	314.91(13)	P(3)-C(37)	183.5(8)
Te(3)-P(3)	242.36(16)	P(3)-C(34)	185.2(7)
Te(3)-Ag(1)	285.51(12)	P(4)-C(44)	179.7(11)
Te(3)-Ag(3)	286.77(8)	P(4)-C(47)	182.4(8)
Te(3)-Ag(2)	324.00(9)	P(4)-C(41)	183.2(10)
Te(4)-P(4)	240.3(2)		
P(1)-Te(1)-Ag(4)	114.87(10)	P(3)-Te(3)-Ag(1)	119.32(5)
P(1)-Te(1)-Ag(1)	118.59(6)	P(3)-Te(3)-Ag(3)	107.81(4)
Ag(4)-Te(1)-Ag(1)	126.42(9)	Ag(1)-Te(3)-Ag(3)	76.61(3)
P(1)-Te(1)-Ag(3)	102.41(5)	P(3)-Te(3)-Ag(2)	142.28(5)
Ag(4)-Te(1)-Ag(3)	89.67(9)	Ag(1)-Te(3)-Ag(2)	98.24(3)
Ag(1)-Te(1)-Ag(3)	76.15(3)	Ag(3)-Te(3)-Ag(2)	82.79(2)
P(2)-Te(2)-Ag(2)	105.49(5)	P(4)-Te(4)-Ag(4)	124.66(10)
P(2)-Te(2)-Ag(1)	123.50(5)	P(4)-Te(4)-Ag(2)	112.88(5)
Ag(2)-Te(2)-Ag(1)	101.43(3)	Ag(4)-Te(4)-Ag(2)	119.48(9)

P(4)-Te(4)-Ag(3)	109.39(5)	C(11)-P(1)-C(17)	105.5(4)
Ag(4)-Te(4)-Ag(3)	87.44(8)	C(11)-P(1)-C(14)	116.4(5)
Ag(2)-Te(4)-Ag(3)	90.45(3)	C(17)-P(1)-C(14)	104.6(4)
I(1)-Ag(1)-Te(1)	120.69(4)	C(11)-P(1)-Te(1)	109.4(3)
I(1)-Ag(1)-Te(3)	130.40(5)	C(17)-P(1)-Te(1)	110.4(3)
Te(1)-Ag(1)-Te(3)	102.98(3)	C(14)-P(1)-Te(1)	110.3(3)
I(1)-Ag(1)-Te(2)	119.52(4)	C(21)-P(2)-C(24)	107.0(4)
Te(1)-Ag(1)-Te(2)	97.70(4)	C(21)-P(2)-C(27)	106.5(4)
Te(3)-Ag(1)-Te(2)	72.05(3)	C(24)-P(2)-C(27)	112.0(4)
I(2)-Ag(2)-Te(4)	126.19(3)	C(21)-P(2)-Te(2)	112.4(2)
I(2)-Ag(2)-Te(2)	126.05(3)	C(24)-P(2)-Te(2)	110.9(3)
Te(4)-Ag(2)-Te(2)	105.66(3)	C(27)-P(2)-Te(2)	108.0(3)
I(2)-Ag(2)-Te(3)	116.96(3)	C(31)-P(3)-C(37)	107.4(3)
Te(4)-Ag(2)-Te(3)	90.91(2)	C(31)-P(3)-C(34)	113.8(3)
Te(2)-Ag(2)-Te(3)	71.24(2)	C(37)-P(3)-C(34)	106.4(3)
I(3)-Ag(3)-Te(3)	121.10(3)	C(31)-P(3)-Te(3)	107.8(2)
I(3)-Ag(3)-Te(1)	125.16(3)	C(37)-P(3)-Te(3)	112.7(2)
Te(3)-Ag(3)-Te(1)	100.58(2)	C(34)-P(3)-Te(3)	108.9(2)
I(3)-Ag(3)-Te(4)	121.66(3)	C(44)-P(4)-C(47)	107.2(7)
Te(3)-Ag(3)-Te(4)	95.81(2)	C(44)-P(4)-C(41)	116.2(8)
Te(1)-Ag(3)-Te(4)	83.57(2)	C(47)-P(4)-C(41)	104.3(5)
Te(1)-Ag(4)-I(4)	135.34(17)	C(44)-P(4)-Te(4)	111.2(4)
Te(1)-Ag(4)-Te(4)	92.93(12)	C(47)-P(4)-Te(4)	110.0(4)
I(4)-Ag(4)-Te(4)	130.70(16)	C(41)-P(4)-Te(4)	107.7(3)

Tabelle 6.3.65 Wasserstoffkontakte für $(i\text{Pr}_3\text{PTe})_4\text{Ag}_{3.27}\text{I}_{3.27}$ (**37**) [pm]/ [°]

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(17)-H(17)...I(1)#1	100	306	390.2(8)	142.6
C(21)-H(21)...I(2)#2	100	302	387.3(6)	144.4
C(27)-H(27)...I(4)#3	100	294	378.9(9)	143.4
C(28)-H(28C)...I(1)#4	98	334	423.4(12)	152.7
C(37)-H(37)...I(1)#5	100	312	399.8(7)	147.1
C(42)-H(42A)...I(4)#6	98	309	402.2(19)	158.4
C(48)-H(48A)...I(2)#1	98	315	393.3(12)	137.6

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

#1 $x+1, y, z$ #2 $-x+1, y+1/2, -z+1$ #3 $x-1, y, z$ #4 $-x+1, y+1/2, -z$ #5 $-x+1, y-1/2, -z$
 #6 $-x+2, y-1/2, -z+1$

Tabelle 6.3.66 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für $[t\text{BuiPr}_2\text{PCuBr}]_4 \times \text{CDCl}_3$ (**45**)

Identification code	plai	
Empirical formula	$\text{C}_{15} \text{H}_{33} \text{Br}_2 \text{Cl Cu}_2 \text{P}_2$	
Formula weight	598.50	
Temperature	133(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Cubic	
Space group	Pa-3	
Unit cell dimensions	$a = 2272.2(2) \text{ pm}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 2272.2(2) \text{ pm}$	$\beta = 90^\circ$
	$c = 2272.2(2) \text{ pm}$	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$1.17305(19) \text{ nm}^3$	
Z	24	
Density (calculated)	1.606 Mg/m^3	
Absorption coefficient	4.429 mm^{-1}	
F(000)	5776	
Crystal size	$0.18 \times 0.18 \times 0.16 \text{ mm}^3$	
Theta range for data collection	2.20 to 30.67°	
Index ranges	$-30 \leq h \leq 32, -32 \leq k \leq 14, -25 \leq l \leq 15$	
Reflections collected	45426	
Independent reflections	6047 [$R(\text{int}) = 0.3878$]	
Completeness to $\theta = 30.00^\circ$	99.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.5376 and 0.4180	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	6047 / 0 / 176	
Goodness-of-fit on F^2	0.827	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0724, wR2 = 0.1626$	
R indices (all data)	$R1 = 0.3056, wR2 = 0.2407$	
Extinction coefficient	0.0072(4)	
Largest diff. peak and hole	902 and -881 e.nm^{-3}	

Tabelle 6.3.67 Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkeln [$^\circ$] für $[t\text{BuiPr}_2\text{PCuBr}]_4 \times \text{CDCl}_3$ (**45**)

Br(2)-Cu(1)	2.5291(17)	Cu(2)-Br(2)#2	2.5507(15)
Br(2)-Cu(2)	2.5506(15)	Cu(2)-Br(2)#1	2.5507(15)
Br(2)-Cu(1)#1	2.5755(17)	P(1)-C(4)	1.845(12)
Br(1)-Cu(1)#2	2.5569(18)	P(1)-C(7)	1.849(14)
Br(1)-Cu(1)#1	2.5569(18)	P(1)-C(1)	1.858(15)
Br(1)-Cu(1)	2.5570(18)	P(2)-C(11)	1.866(19)
Cu(1)-P(1)	2.209(3)	P(2)-C(11)#1	1.866(19)
Cu(1)-Br(2)#2	2.5753(17)	P(2)-C(11)#2	1.866(19)
Cu(2)-P(2)	2.191(6)		

Cu(1)-Br(2)-Cu(2)	79.43(5)	P(2)-Cu(2)-Br(2)#1	117.46(5)
Cu(1)-Br(2)-Cu(1)#1	83.88(7)	Br(2)-Cu(2)-Br(2)#1	100.43(6)
Cu(2)-Br(2)-Cu(1)#1	78.57(5)	Br(2)#2-Cu(2)-Br(2)#1	100.43(6)
Cu(1)#2-Br(1)-Cu(1)#1	83.69(6)	C(4)-P(1)-C(7)	107.3(7)
Cu(1)#2-Br(1)-Cu(1)	83.69(6)	C(4)-P(1)-C(1)	105.9(7)
Cu(1)#1-Br(1)-Cu(1)	83.69(6)	C(7)-P(1)-C(1)	104.3(8)
P(1)-Cu(1)-Br(2)	121.93(11)	C(4)-P(1)-Cu(1)	113.9(5)
P(1)-Cu(1)-Br(1)	121.75(11)	C(7)-P(1)-Cu(1)	112.6(5)
Br(2)-Cu(1)-Br(1)	96.18(5)	C(1)-P(1)-Cu(1)	112.2(5)
P(1)-Cu(1)-Br(2)#2	116.20(11)	C(11)-P(2)-C(11)#1	108.0(7)
Br(2)-Cu(1)-Br(2)#2	100.34(7)	C(11)-P(2)-C(11)#2	108.0(7)
Br(1)-Cu(1)-Br(2)#2	95.03(5)	C(11)#1-P(2)-C(11)#2	108.0(7)
P(2)-Cu(2)-Br(2)	117.46(5)	C(11)-P(2)-Cu(2)	110.9(7)
P(2)-Cu(2)-Br(2)#2	117.46(5)	C(11)#1-P(2)-Cu(2)	110.9(7)
Br(2)-Cu(2)-Br(2)#2	100.43(6)	C(11)#2-P(2)-Cu(2)	110.9(7)

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

#1 -x+1/2, -y+1, z+1/2 #2 -x+1, y-1/2, -z+1/2

Tabelle 6.3.68 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für *i*Pr₂PiSe (**48**)

Identification code	rosie	
Empirical formula	C ₆ H ₁₄ I P Se	
Formula weight	323.00	
Temperature	133(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/n	
Unit cell dimensions	a = 761.11(4) pm	α = 90°
	b = 1287.75(8) pm	β = 94.792(3)°
	c = 1066.98(6) pm	γ = 90°
Volume	1.04211(10) nm ³	
Z	4	
Density (calculated)	2.059 Mg/m ³	
Absorption coefficient	6.651 mm ⁻¹	
F(000)	608	
Crystal size	0.25 x 0.25 x 0.20 mm ³	
Theta range for data collection	2.48 to 30.53°	
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, -18 ≤ k ≤ 18, -15 ≤ l ≤ 15	
Reflections collected	21096	
Independent reflections	3180 [R(int) = 0.0214]	
Completeness to theta = 30.00°	99.8 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.3497 and 0.2871	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3180 / 0 / 86	

Goodness-of-fit on F^2	1.067
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0165$, $wR_2 = 0.0426$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0183$, $wR_2 = 0.0433$
Largest diff. peak and hole	1320 and -499 e.nm ³

Tabelle 6.3.69 Bindungslängen [pm] und –winkeln [°] für *i*Pr₂PiSe (**48**)

I-P	246.18(4)	C(1)-C(2)	152.2(2)
Se-P	210.33(4)	C(1)-C(3)	152.7(2)
P-C(4)	183.55(16)	C(4)-C(5)	152.5(2)
P-C(1)	184.68(17)	C(4)-C(6)	153.5(2)
C(4)-P-C(1)	107.17(7)	C(2)-C(1)-C(3)	111.45(14)
C(4)-P-Se	114.76(5)	C(2)-C(1)-P	113.22(12)
C(1)-P-Se	113.50(5)	C(3)-C(1)-P	111.24(12)
C(4)-P-I	103.18(5)	C(5)-C(4)-C(6)	110.72(13)
C(1)-P-I	103.37(5)	C(5)-C(4)-P	112.22(11)
Se-P-I	113.716(17)	C(6)-C(4)-P	109.53(11)

Tabelle 6.3.70 Wasserstoffkontakte für *i*Pr₂PiSe (**48**) [pm]/ [°]

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(4)-H(4)...Se#1	100	298	395.22(15)	165.8

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

#1 $x+1/2$, $-y+3/2$, $z+1/2$ **Tabelle 6.3.71** Kristalldaten und Strukturverfeinerung für *i*Pr₂(CH₃C=NH₂)PAgI₂ (**52**)

Identification code	scorus	
Empirical formula	C ₁₆ H ₃₈ Ag ₂ I ₄ N ₂ P ₂	
Formula weight	1043.76	
Temperature	133(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/n	
Unit cell dimensions	$a = 819.90(6)$ pm	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 1465.60(10)$ pm	$\beta = 95.904(3)^\circ$
	$c = 1230.98(8)$ pm	$\gamma = 90^\circ$
Volume	1.47136(18) nm ³	
Z	2	
Density (calculated)	2.356 Mg/m ³	
Absorption coefficient	5.642 mm ⁻¹	
F(000)	968	

Crystal size	0.24 x 0.17 x 0.16 mm ³
Theta range for data collection	2.17 to 30.56°
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -20 ≤ k ≤ 20, -17 ≤ l ≤ 17
Reflections collected	27847
Independent reflections	4499 [R(int) = 0.0311]
Completeness to theta = 30.00°	100.0 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.4655 and 0.3774
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4499 / 10 / 127
Goodness-of-fit on F ²	1.029
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0216, wR2 = 0.0545
R indices (all data)	R1 = 0.0256, wR2 = 0.0559
Largest diff. peak and hole	1449 and -616 e.nm ⁻³

Tabelle 6.3.72 Bindungslängen [pm] und -winkeln [°] für *i*Pr₂(CH₃C=NH₂)PAgI₂ (**52**)

I(1)-Ag	290.81(3)	P-C(7)	186.6(3)
I(1)-Ag#1	291.22(3)	N-C(7)	127.0(3)
I(2)-Ag	280.97(3)	C(1)-C(2)	152.8(4)
Ag-P	246.90(7)	C(1)-C(3)	153.0(4)
Ag-I(1)#1	291.21(3)	C(4)-C(5)	152.2(4)
Ag-Ag#1	324.78(4)	C(4)-C(6)	153.3(4)
P-C(4)	185.1(3)	C(7)-C(8)	148.4(4)
P-C(1)	185.8(3)		
Ag-I(1)-Ag#1	67.836(9)	C(1)-P-C(7)	98.93(12)
P-Ag-I(2)	118.027(17)	C(4)-P-Ag	119.09(9)
P-Ag-I(1)	108.622(17)	C(1)-P-Ag	115.33(9)
I(2)-Ag-I(1)	102.898(9)	C(7)-P-Ag	113.79(8)
P-Ag-I(1)#1	111.038(17)	C(2)-C(1)-C(3)	109.2(2)
I(2)-Ag-I(1)#1	103.865(10)	C(2)-C(1)-P	109.96(19)
I(1)-Ag-I(1)#1	112.164(8)	C(3)-C(1)-P	109.10(18)
P-Ag-Ag#1	127.433(18)	C(5)-C(4)-C(6)	111.2(2)
I(2)-Ag-Ag#1	114.503(10)	C(5)-C(4)-P	108.0(2)
I(1)-Ag-Ag#1	56.142(7)	C(6)-C(4)-P	110.87(19)
I(1)#1-Ag-Ag#1	56.021(7)	N-C(7)-C(8)	119.6(2)
C(4)-P-C(1)	108.22(13)	N-C(7)-P	117.91(19)
C(4)-P-C(7)	98.46(12)	C(8)-C(7)-P	122.51(19)

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome: #1 -x+1, -y, -z+1

Tabelle 6.3.73 Wasserstoffkontakte für $i\text{Pr}_2(\text{CH}_3\text{C}=\text{NH}_2)\text{P}(\text{AgI})_2$ (**52**) [pm]/ [°]

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N-H(01)...I(1)#1	94(3)	258(3)	351.5(2)	173(3)
N-H(02)...I(2)#2	95(3)	256(3)	349.0(2)	166(3)

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome: #1 -x+1, -y, -z+1 #2 x-1, y, z

Tabelle 6.3.74 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für $i\text{Pr}_2\text{IP}(\text{AgI})$ (**53**)

Identification code	hrean	
Empirical formula	$\text{C}_{72} \text{H}_{168} \text{Ag}_{12} \text{I}_{24} \text{P}_{12}$	
Formula weight	5745.74	
Temperature	133(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/n	
Unit cell dimensions	a = 21.2611(8) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 32.1654(13) Å	$\beta = 114.526(1)^\circ$
	c = 23.5472(9) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	14650.3(10) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	2.605 Mg/m ³	
Absorption coefficient	6.785 mm ⁻¹	
F(000)	10464	
Crystal size	0.16 x 0.14 x 0.10 mm ³	
Theta range for data collection	1.14 to 30.54°	
Index ranges	-30 ≤ h ≤ 30, -45 ≤ k ≤ 45, -33 ≤ l ≤ 33	
Reflections collected	312486	
Independent reflections	44749 [R(int) = 0.1158]	
Completeness to theta = 30.00°	100.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.5502 and 0.4066	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	44749 / 0 / 1129	
Goodness-of-fit on F ²	1.022	
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0478, wR2 = 0.0909	
R indices (all data)	R1 = 0.1294, wR2 = 0.1233	
Largest diff. peak and hole	2773 and -2789 e.nm ⁻³	

Tabelle 6.3.75 Bindungslängen [pm] und –winkeln [°] für $i\text{Pr}_2\text{IP}(\text{AgI})$ (**53**)

I(1C)-Ag(3C)	286.00(9)	I(1B)-Ag(1B)	292.57(10)
I(1C)-Ag(1C)	293.74(10)	I(1B)-Ag(2B)	295.17(10)
I(1C)-Ag(2C)	294.40(10)	I(1A)-Ag(3A)	285.12(9)
I(1B)-Ag(3B)	284.34(10)	I(1A)-Ag(1A)	287.58(9)

I(1A)-Ag(2A)	293.35(9)	I(8A)-P(4A)	243.9(2)
I(2A)-Ag(1A)	284.25(9)	Ag(1A)-P(1A)	246.3(2)
I(2A)-Ag(4A)	285.17(9)	Ag(1A)-Ag(4A)	306.50(10)
I(2A)-Ag(3A)	297.55(9)	Ag(1A)-Ag(3A)	314.85(10)
I(2C)-Ag(2C)	288.49(9)	Ag(1A)-Ag(2A)	322.71(10)
I(2C)-Ag(1C)	289.13(10)	Ag(1B)-P(1B)	247.3(2)
I(2C)-Ag(4C)	297.62(9)	Ag(1B)-Ag(2B)	326.12(11)
I(2B)-Ag(4B)	28505(9)	Ag(1B)-Ag(4B)	334.28(11)
I(2B)-Ag(2B)	28672(10)	Ag(1C)-P(1C)	246.9(2)
I(2B)-Ag(3B)	28788(9)	Ag(1C)-Ag(4C)	309.28(10)
I(3C)-Ag(1C)	28520(9)	Ag(2B)-P(2B)	247.0(2)
I(3C)-Ag(4C)	29041(9)	Ag(2B)-Ag(4B)	332.96(11)
I(3C)-Ag(3C)	30070(10)	Ag(2B)-Ag(3B)	333.34(11)
I(3A)-Ag(2A)	28189(9)	Ag(2C)-P(2C)	246.8(2)
I(3A)-Ag(4A)	29303(9)	Ag(2C)-Ag(4C)	309.14(10)
I(3A)-Ag(1A)	30325(9)	Ag(2C)-Ag(3C)	318.82(10)
I(3B)-Ag(1B)	28637(10)	Ag(2A)-P(2A)	246.2(2)
I(3B)-Ag(2B)	28767(10)	Ag(2A)-Ag(4A)	301.64(10)
I(3B)-Ag(4B)	29781(10)	Ag(2A)-Ag(3A)	310.32(10)
I(4A)-Ag(3A)	28743(9)	Ag(3B)-P(3B)	246.1(2)
I(4A)-Ag(4A)	29314(9)	Ag(3A)-P(3A)	246.9(2)
I(4A)-Ag(2A)	29665(9)	Ag(3A)-Ag(4A)	316.11(10)
I(4C)-Ag(3C)	285.00(9)	Ag(3C)-P(3C)	247.0(2)
I(4C)-Ag(4C)	285.64(9)	Ag(3C)-Ag(4C)	317.34(10)
I(4C)-Ag(2C)	288.55(10)	Ag(4C)-P(4C)	246.9(2)
I(4B)-Ag(4B)	289.56(9)	Ag(4A)-P(4A)	246.2(2)
I(4B)-Ag(1B)	290.46(10)	Ag(4B)-P(4B)	246.5(2)
I(4B)-Ag(3B)	296.76(10)	P(1B)-C(4B)	185.2(10)
I(5B)-P(1B)	244.6(3)	P(1B)-C(1B)	185.6(10)
I(5C)-P(1C)	244.0(2)	P(1C)-C(1C)	184.2(9)
I(5A)-P(1A)	243.8(2)	P(1C)-C(4C)	185.4(9)
I(6A)-P(2A)	244.3(2)	P(1A)-C(1A)	184.7(10)
I(6C)-P(2C)	244.0(2)	P(1A)-C(4A)	187.7(13)
I(6B)-P(2B)	245.6(2)	P(2B)-C(10B)	184.2(10)
I(7C)-P(3A)	244.1(2)	P(2B)-C(7B)	184.7(10)
I(7A)-P(3C)	244.8(2)	P(2C)-C(7C)	184.3(9)
I(7B)-P(3B)	245.1(2)	P(2C)-C(10C)	185.7(9)
I(8C)-P(4C)	244.3(2)	P(2A)-C(10A)	185.3(10)
I(8B)-P(4B)	244.1(2)	P(2A)-C(7A)	185.5(9)

P(3C)-C(16C)	183.8(10)	P(4B)-C(19B)	184.0(9)
P(3C)-C(13C)	184.6(8)	P(4B)-C(22B)	185.1(9)
P(3A)-C(13A)	183.1(8)	P(4C)-C(19C)	183.4(9)
P(3A)-C(16A)	183.5(9)	P(4C)-C(22C)	184.5(9)
P(3B)-C(16B)	183.5(9)	P(4A)-C(22A)	184.9(9)
P(3B)-C(13B)	184.4(10)	P(4A)-C(19A)	185.5(9)
Ag(3C)-I(1C)-Ag(1C)	72.64(3)	Ag(4B)-I(4B)-Ag(1B)	70.39(3)
Ag(3C)-I(1C)-Ag(2C)	66.62(2)	Ag(4B)-I(4B)-Ag(3B)	73.20(2)
Ag(1C)-I(1C)-Ag(2C)	72.31(2)	Ag(1B)-I(4B)-Ag(3B)	74.43(3)
Ag(3B)-I(1B)-Ag(1B)	75.98(3)	P(1A)-Ag(1A)-I(2A)	116.82(6)
Ag(3B)-I(1B)-Ag(2B)	70.20(2)	P(1A)-Ag(1A)-I(1A)	114.39(6)
Ag(1B)-I(1B)-Ag(2B)	67.40(2)	I(2A)-Ag(1A)-I(1A)	111.73(3)
Ag(3A)-I(1A)-Ag(1A)	66.70(2)	P(1A)-Ag(1A)-I(3A)	96.80(6)
Ag(3A)-I(1A)-Ag(2A)	64.87(2)	I(2A)-Ag(1A)-I(3A)	111.34(3)
Ag(1A)-I(1A)-Ag(2A)	67.48(2)	I(1A)-Ag(1A)-I(3A)	103.93(3)
Ag(1A)-I(2A)-Ag(4A)	65.13(2)	P(1A)-Ag(1A)-Ag(4A)	137.44(6)
Ag(1A)-I(2A)-Ag(3A)	65.48(2)	I(2A)-Ag(1A)-Ag(4A)	57.58(2)
Ag(4A)-I(2A)-Ag(3A)	65.66(2)	I(1A)-Ag(1A)-Ag(4A)	105.12(3)
Ag(2C)-I(2C)-Ag(1C)	73.84(3)	I(3A)-Ag(1A)-Ag(4A)	57.44(2)
Ag(2C)-I(2C)-Ag(4C)	63.64(2)	P(1A)-Ag(1A)-Ag(3A)	158.38(6)
Ag(1C)-I(2C)-Ag(4C)	63.60(2)	I(2A)-Ag(1A)-Ag(3A)	59.30(2)
Ag(4B)-I(2B)-Ag(2B)	71.23(3)	I(1A)-Ag(1A)-Ag(3A)	56.28(2)
Ag(4B)-I(2B)-Ag(3B)	75.21(3)	I(3A)-Ag(1A)-Ag(3A)	104.35(3)
Ag(2B)-I(2B)-Ag(3B)	70.92(3)	Ag(4A)-Ag(1A)-Ag(3A)	61.14(2)
Ag(1C)-I(3C)-Ag(4C)	64.99(2)	P(1A)-Ag(1A)-Ag(2A)	136.71(6)
Ag(1C)-I(3C)-Ag(3C)	71.71(2)	I(2A)-Ag(1A)-Ag(2A)	104.20(3)
Ag(4C)-I(3C)-Ag(3C)	64.91(2)	I(1A)-Ag(1A)-Ag(2A)	57.11(2)
Ag(2A)-I(3A)-Ag(4A)	63.26(2)	I(3A)-Ag(1A)-Ag(2A)	53.42(2)
Ag(2A)-I(3A)-Ag(1A)	66.82(2)	Ag(4A)-Ag(1A)-Ag(2A)	57.22(2)
Ag(4A)-I(3A)-Ag(1A)	61.84(2)	Ag(3A)-Ag(1A)-Ag(2A)	58.24(2)
Ag(1B)-I(3B)-Ag(2B)	69.24(3)	P(1B)-Ag(1B)-I(3B)	117.78(6)
Ag(1B)-I(3B)-Ag(4B)	69.78(3)	P(1B)-Ag(1B)-I(4B)	112.97(7)
Ag(2B)-I(3B)-Ag(4B)	69.29(2)	I(3B)-Ag(1B)-I(4B)	109.33(3)
Ag(3A)-I(4A)-Ag(4A)	65.97(2)	P(1B)-Ag(1B)-I(1B)	105.45(6)
Ag(3A)-I(4A)-Ag(2A)	64.16(2)	I(3B)-Ag(1B)-I(1B)	109.41(3)
Ag(4A)-I(4A)-Ag(2A)	61.51(2)	I(4B)-Ag(1B)-I(1B)	100.32(3)
Ag(3C)-I(4C)-Ag(4C)	67.57(2)	P(1B)-Ag(1B)-Ag(2B)	144.48(7)
Ag(3C)-I(4C)-Ag(2C)	67.54(2)	I(3B)-Ag(1B)-Ag(2B)	55.57(2)
Ag(4C)-I(4C)-Ag(2C)	65.15(2)	I(4B)-Ag(1B)-Ag(2B)	101.05(3)

I(1B)-Ag(1B)-Ag(2B)	56.68(2)	I(2C)-Ag(2C)-I(4C)	112.63(3)
P(1B)-Ag(1B)-Ag(4B)	150.60(6)	P(2C)-Ag(2C)-I(1C)	106.70(6)
I(3B)-Ag(1B)-Ag(4B)	56.72(2)	I(2C)-Ag(2C)-I(1C)	100.70(3)
I(4B)-Ag(1B)-Ag(4B)	54.68(2)	I(4C)-Ag(2C)-I(1C)	109.50(3)
I(1B)-Ag(1B)-Ag(4B)	103.21(3)	P(2C)-Ag(2C)-Ag(4C)	153.81(7)
Ag(2B)-Ag(1B)-Ag(4B)	60.54(2)	I(2C)-Ag(2C)-Ag(4C)	59.62(2)
P(1C)-Ag(1C)-I(3C)	118.38(6)	I(4C)-Ag(2C)-Ag(4C)	56.97(2)
P(1C)-Ag(1C)-I(2C)	109.35(6)	I(1C)-Ag(2C)-Ag(4C)	99.49(3)
I(3C)-Ag(1C)-I(2C)	115.57(3)	P(2C)-Ag(2C)-Ag(3C)	136.54(6)
P(1C)-Ag(1C)-I(1C)	106.26(6)	I(2C)-Ag(2C)-Ag(3C)	108.14(3)
I(3C)-Ag(1C)-I(1C)	104.40(3)	I(4C)-Ag(2C)-Ag(3C)	55.70(2)
I(2C)-Ag(1C)-I(1C)	100.71(3)	I(1C)-Ag(2C)-Ag(3C)	55.43(2)
P(1C)-Ag(1C)-Ag(4C)	153.58(6)	Ag(4C)-Ag(2C)-Ag(3C)	60.69(2)
I(3C)-Ag(1C)-Ag(4C)	58.32(2)	P(2A)-Ag(2A)-I(3A)	119.75(6)
I(2C)-Ag(1C)-Ag(4C)	59.54(2)	P(2A)-Ag(2A)-I(1A)	108.93(6)
I(1C)-Ag(1C)-Ag(4C)	99.60(3)	I(3A)-Ag(2A)-I(1A)	108.02(3)
P(2B)-Ag(2B)-I(2B)	119.47(6)	P(2A)-Ag(2A)-I(4A)	96.30(6)
P(2B)-Ag(2B)-I(3B)	115.30(6)	I(3A)-Ag(2A)-I(4A)	114.01(3)
I(2B)-Ag(2B)-I(3B)	107.20(3)	I(1A)-Ag(2A)-I(4A)	109.15(3)
P(2B)-Ag(2B)-I(1B)	99.00(6)	P(2A)-Ag(2A)-Ag(4A)	143.26(6)
I(2B)-Ag(2B)-I(1B)	106.41(3)	I(3A)-Ag(2A)-Ag(4A)	60.17(2)
I(3B)-Ag(2B)-I(1B)	108.33(3)	I(1A)-Ag(2A)-Ag(4A)	104.92(3)
P(2B)-Ag(2B)-Ag(1B)	134.63(6)	I(4A)-Ag(2A)-Ag(4A)	58.67(2)
I(2B)-Ag(2B)-Ag(1B)	104.63(3)	P(2A)-Ag(2A)-Ag(3A)	129.01(6)
I(3B)-Ag(2B)-Ag(1B)	55.19(2)	I(3A)-Ag(2A)-Ag(3A)	110.99(3)
I(1B)-Ag(2B)-Ag(1B)	55.92(2)	I(1A)-Ag(2A)-Ag(3A)	56.29(2)
P(2B)-Ag(2B)-Ag(4B)	158.04(7)	I(4A)-Ag(2A)-Ag(3A)	56.48(2)
I(2B)-Ag(2B)-Ag(4B)	54.15(2)	Ag(4A)-Ag(2A)-Ag(3A)	62.18(2)
I(3B)-Ag(2B)-Ag(4B)	56.79(2)	P(2A)-Ag(2A)-Ag(1A)	157.22(6)
I(1B)-Ag(2B)-Ag(4B)	102.95(3)	I(3A)-Ag(2A)-Ag(1A)	59.75(2)
Ag(1B)-Ag(2B)-Ag(4B)	60.94(2)	I(1A)-Ag(2A)-Ag(1A)	55.41(2)
P(2B)-Ag(2B)-Ag(3B)	133.54(6)	I(4A)-Ag(2A)-Ag(1A)	104.44(3)
I(2B)-Ag(2B)-Ag(3B)	54.70(2)	Ag(4A)-Ag(2A)-Ag(1A)	58.69(2)
I(3B)-Ag(2B)-Ag(3B)	109.25(3)	Ag(3A)-Ag(2A)-Ag(1A)	59.61(2)
I(1B)-Ag(2B)-Ag(3B)	53.38(2)	P(3B)-Ag(3B)-I(1B)	120.57(6)
Ag(1B)-Ag(2B)-Ag(3B)	65.16(2)	P(3B)-Ag(3B)-I(2B)	118.46(6)
Ag(4B)-Ag(2B)-Ag(3B)	63.30(2)	I(1B)-Ag(3B)-I(2B)	109.04(3)
P(2C)-Ag(2C)-I(2C)	114.41(6)	P(3B)-Ag(3B)-I(4B)	101.90(6)
P(2C)-Ag(2C)-I(4C)	112.02(6)	I(1B)-Ag(3B)-I(4B)	100.76(3)

I(2B)-Ag(3B)-I(4B)	102.17(3)	I(3C)-Ag(3C)-Ag(2C)	104.71(3)
P(3B)-Ag(3B)-Ag(2B)	159.91(6)	Ag(4C)-Ag(3C)-Ag(2C)	58.15(2)
I(1B)-Ag(3B)-Ag(2B)	56.42(2)	P(4C)-Ag(4C)-I(4C)	120.09(6)
I(2B)-Ag(3B)-Ag(2B)	54.38(2)	P(4C)-Ag(4C)-I(3C)	109.11(6)
I(4B)-Ag(3B)-Ag(2B)	98.10(3)	I(4C)-Ag(4C)-I(3C)	109.28(3)
P(3A)-Ag(3A)-I(1A)	120.23(6)	P(4C)-Ag(4C)-I(2C)	95.43(6)
P(3A)-Ag(3A)-I(4A)	105.06(6)	I(4C)-Ag(4C)-I(2C)	110.80(3)
I(1A)-Ag(3A)-I(4A)	114.22(3)	I(3C)-Ag(4C)-I(2C)	111.45(3)
P(3A)-Ag(3A)-I(2A)	101.25(6)	P(4C)-Ag(4C)-Ag(2C)	138.43(6)
I(1A)-Ag(3A)-I(2A)	108.63(3)	I(4C)-Ag(4C)-Ag(2C)	57.88(2)
I(4A)-Ag(3A)-I(2A)	105.88(3)	I(3C)-Ag(4C)-Ag(2C)	109.81(3)
P(3A)-Ag(3A)-Ag(2A)	153.11(6)	I(2C)-Ag(4C)-Ag(2C)	56.74(2)
I(1A)-Ag(3A)-Ag(2A)	58.85(2)	P(4C)-Ag(4C)-Ag(1C)	125.21(6)
I(4A)-Ag(3A)-Ag(2A)	59.36(2)	I(4C)-Ag(4C)-Ag(1C)	114.11(3)
I(2A)-Ag(3A)-Ag(2A)	104.13(3)	I(3C)-Ag(4C)-Ag(1C)	56.69(2)
P(3A)-Ag(3A)-Ag(1A)	142.98(6)	I(2C)-Ag(4C)-Ag(1C)	56.86(2)
I(1A)-Ag(3A)-Ag(1A)	57.03(2)	Ag(2C)-Ag(4C)-Ag(1C)	68.26(3)
I(4A)-Ag(3A)-Ag(1A)	108.74(3)	P(4C)-Ag(4C)-Ag(3C)	157.89(6)
I(2A)-Ag(3A)-Ag(1A)	55.22(2)	I(4C)-Ag(4C)-Ag(3C)	56.12(2)
Ag(2A)-Ag(3A)-Ag(1A)	62.15(2)	I(3C)-Ag(4C)-Ag(3C)	59.11(2)
P(3A)-Ag(3A)-Ag(4A)	136.01(6)	I(2C)-Ag(4C)-Ag(3C)	106.25(3)
I(1A)-Ag(3A)-Ag(4A)	103.27(3)	Ag(2C)-Ag(4C)-Ag(3C)	61.17(2)
I(4A)-Ag(3A)-Ag(4A)	57.88(2)	Ag(1C)-Ag(4C)-Ag(3C)	66.45(2)
I(2A)-Ag(3A)-Ag(4A)	55.28(2)	P(4A)-Ag(4A)-I(2A)	116.34(6)
Ag(2A)-Ag(3A)-Ag(4A)	57.56(2)	P(4A)-Ag(4A)-I(3A)	101.72(6)
Ag(1A)-Ag(3A)-Ag(4A)	58.12(2)	I(2A)-Ag(4A)-I(3A)	114.12(3)
P(3C)-Ag(3C)-I(4C)	117.97(6)	P(4A)-Ag(4A)-I(4A)	104.89(6)
P(3C)-Ag(3C)-I(1C)	114.06(6)	I(2A)-Ag(4A)-I(4A)	107.65(3)
I(4C)-Ag(3C)-I(1C)	112.97(3)	I(3A)-Ag(4A)-I(4A)	111.77(3)
P(3C)-Ag(3C)-I(3C)	100.24(6)	P(4A)-Ag(4A)-Ag(2A)	134.09(6)
I(4C)-Ag(3C)-I(3C)	106.63(3)	I(2A)-Ag(4A)-Ag(2A)	109.57(3)
I(1C)-Ag(3C)-I(3C)	102.45(3)	I(3A)-Ag(4A)-Ag(2A)	56.57(2)
P(3C)-Ag(3C)-Ag(4C)	143.19(6)	I(4A)-Ag(4A)-Ag(2A)	59.82(2)
I(4C)-Ag(3C)-Ag(4C)	56.31(2)	P(4A)-Ag(4A)-Ag(1A)	145.21(6)
I(1C)-Ag(3C)-Ag(4C)	99.43(3)	I(2A)-Ag(4A)-Ag(1A)	57.29(2)
I(3C)-Ag(3C)-Ag(4C)	55.98(2)	I(3A)-Ag(4A)-Ag(1A)	60.72(2)
P(3C)-Ag(3C)-Ag(2C)	154.91(6)	I(4A)-Ag(4A)-Ag(1A)	109.51(3)
I(4C)-Ag(3C)-Ag(2C)	56.76(2)	Ag(2A)-Ag(4A)-Ag(1A)	64.09(2)
I(1C)-Ag(3C)-Ag(2C)	57.95(2)	P(4A)-Ag(4A)-Ag(3A)	150.39(6)

I(2A)-Ag(4A)-Ag(3A) 59.05(2)	I(4B)-Ag(4B)-I(3B) 106.47(3)
I(3A)-Ag(4A)-Ag(3A) 106.50(3)	P(4B)-Ag(4B)-Ag(2B) 145.92(6)
I(4A)-Ag(4A)-Ag(3A) 56.15(2)	I(2B)-Ag(4B)-Ag(2B) 54.62(2)
Ag(2A)-Ag(4A)-Ag(3A) 60.26(2)	I(4B)-Ag(4B)-Ag(2B) 99.66(3)
Ag(1A)-Ag(4A)-Ag(3A) 60.73(2)	I(3B)-Ag(4B)-Ag(2B) 53.92(2)
P(4B)-Ag(4B)-I(2B) 126.40(6)	P(4B)-Ag(4B)-Ag(1B) 130.12(6)
P(4B)-Ag(4B)-I(4B) 111.04(6)	I(2B)-Ag(4B)-Ag(1B) 102.97(3)
I(2B)-Ag(4B)-I(4B) 104.69(3)	I(4B)-Ag(4B)-Ag(1B) 54.93(2)
P(4B)-Ag(4B)-I(3B) 101.68(6)	I(3B)-Ag(4B)-Ag(1B) 53.50(2)
I(2B)-Ag(4B)-I(3B) 104.95(3)	Ag(2B)-Ag(4B)-Ag(1B) 58.52(2)

Tabelle 6.3.76 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für *t*Bu₂HPSe (**55**)

Identification code	campu
Empirical formula	C ₈ H ₁₉ P Se
Formula weight	225.16
Temperature	133(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	Pna2(1)
Unit cell dimensions	a = 1574.64(4) pm α = 90° b = 858.51(2) pm β = 90° c = 793.87(2) pm γ = 90°
Volume	1.07319(5) nm ³
Z	4
Density (calculated)	1.394 Mg/m ³
Absorption coefficient	3.587 mm ⁻¹
F(000)	464
Crystal size	0.16 x 0.14 x 0.11 mm ³
Theta range for data collection	2.59 to 30.54°
Index ranges	-22 ≤ h ≤ 22, -12 ≤ k ≤ 12, -11 ≤ l ≤ 11
Reflections collected	17796
Independent reflections	3272 [R(int) = 0.0441]
Completeness to theta = 30.00°	100.0 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.6937 and 0.6048
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3272 / 1 / 101
Goodness-of-fit on F ²	1.034
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0272, wR2 = 0.0504
R indices (all data)	R1 = 0.0421, wR2 = 0.0550
Absolute structure parameter	0.016(8)
Largest diff. peak and hole	548 and -302 e. nm ⁻³

Tabelle 6.3.77 Bindungslängen [pm] und –winkeln [°] für *t*Bu₂HPSe (**55**)

Se-P	212.39(7)	C(1)-C(3)	153.7(3)
P-C(5)	185.9(2)	C(5)-C(8)	152.8(3)
P-C(1)	186.6(2)	C(5)-C(6)	153.2(4)
C(1)-C(2)	151.8(3)	C(5)-C(7)	153.5(3)
C(1)-C(4)	153.1(3)		
C(5)-P-C(1)	116.62(11)	C(3)-C(1)-P	104.99(16)
C(5)-P-Se	113.05(8)	C(8)-C(5)-C(6)	111.0(2)
C(1)-P-Se	111.80(8)	C(8)-C(5)-C(7)	109.15(19)
C(2)-C(1)-C(4)	110.6(2)	C(6)-C(5)-C(7)	107.84(18)
C(2)-C(1)-C(3)	108.9(2)	C(8)-C(5)-P	111.20(14)
C(4)-C(1)-C(3)	110.0(2)	C(6)-C(5)-P	112.10(15)
C(2)-C(1)-P	111.45(16)	C(7)-C(5)-P	105.29(15)
C(4)-C(1)-P	110.78(17)		

Tabelle 6.3.78 Wasserstoffkontakte für *t*Bu₂HPSe (**55**) [pm]/ [°]

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
P-H(01)...Se#1	123.7(19)	311(2)	428.32(6)	157.6(14)

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

#1 -x+1,-y+1,z-1/2

Tabelle 6.3.79 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für *t*Bu/Pr₂PSeI₂ (**57**)

Identification code	iodip	
Empirical formula	C ₂₀ H ₄₆ I ₄ P ₂ Se ₂	
Formula weight	1014.03	
Temperature	133(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/c	
Unit cell dimensions	a = 2437.71(13) pm	α = 90°
	b = 1167.20(6) pm	β = 107.177(1)°
	c = 2382.38(13) pm	γ = 90°
Volume	6.4762(6) nm ³	
Z	8	
Density (calculated)	2.080 Mg/m ³	
Absorption coefficient	6.203 mm ⁻¹	
F(000)	3808	
Crystal size	0.22 x 0.14 x 0.10 mm ³	

Theta range for data collection	1.74 to 28.28°
Index ranges	-32 ≤ h ≤ 32, -15 ≤ k ≤ 15, -31 ≤ l ≤ 31
Reflections collected	117430
Independent reflections	16071 [R(int) = 0.0856]
Completeness to theta = 28.00°	99.9 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.5759 and 0.4678
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	16071 / 0 / 533
Goodness-of-fit on F ²	1.063
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0493, wR2 = 0.1081
R indices (all data)	R1 = 0.0960, wR2 = 0.1282
Largest diff. peak and hole	2986 and -1215 e.nm ⁻³

Tabelle 6.3.80 Bindungslängen [pm] und –winkeln [°] für *t*Bu₂Pr₂PSeI₂ (**57**)

I(1)-Se(1)	277.32(10)	P(1)-C(4)	182.2(9)
I(1)-Se(2)	277.93(10)	P(1)-C(1)	185.9(10)
I(2)-Se(4)	277.56(11)	P(1)-C(7)	186.8(9)
I(2)-Se(3)	279.10(11)	P(2)-C(14)	184.4(9)
I(3)-I(4)	292.96(9)	P(2)-C(11)	184.6(8)
I(4)-I(5)	291.22(9)	P(2)-C(17)	186.6(8)
I(6)-I(7)	290.98(9)	P(3)-C(24)	183.0(9)
I(7)-I(8)	292.79(9)	P(3)-C(21)	184.5(8)
Se(1)-P(1)	218.2(2)	P(3)-C(27)	185.9(9)
Se(2)-P(2)	218.6(2)	P(4)-C(34)	182.7(8)
Se(3)-P(4)	218.6(2)	P(4)-C(31)	184.9(9)
Se(4)-P(3)	218.5(2)	P(4)-C(37)	187.4(9)
Se(1)-I(1)-Se(2)	177.87(4)	C(14)-P(2)-C(11)	106.1(4)
Se(4)-I(2)-Se(3)	178.07(4)	C(14)-P(2)-C(17)	113.7(4)
I(5)-I(4)-I(3)	178.82(3)	C(11)-P(2)-C(17)	108.6(4)
I(6)-I(7)-I(8)	175.40(3)	C(14)-P(2)-Se(2)	109.5(3)
P(1)-Se(1)-I(1)	102.43(7)	C(11)-P(2)-Se(2)	110.0(3)
P(2)-Se(2)-I(1)	102.07(7)	C(17)-P(2)-Se(2)	108.9(3)
P(4)-Se(3)-I(2)	102.44(7)	C(24)-P(3)-C(21)	105.4(4)
P(3)-Se(4)-I(2)	101.59(7)	C(24)-P(3)-C(27)	114.0(4)
C(4)-P(1)-C(1)	105.5(4)	C(21)-P(3)-C(27)	109.4(4)
C(4)-P(1)-C(7)	115.0(4)	C(24)-P(3)-Se(4)	109.3(3)
C(1)-P(1)-C(7)	108.1(4)	C(21)-P(3)-Se(4)	111.2(3)
C(4)-P(1)-Se(1)	109.2(3)	C(27)-P(3)-Se(4)	107.7(3)
C(1)-P(1)-Se(1)	110.8(3)	C(34)-P(4)-C(31)	105.3(4)
C(7)-P(1)-Se(1)	108.3(3)	C(34)-P(4)-C(37)	113.8(4)

C(31)-P(4)-C(37)	109.5(4)	C(31)-P(4)-Se(3)	111.2(3)
C(34)-P(4)-Se(3)	108.9(3)	C(37)-P(4)-Se(3)	108.1(3)

Tabelle 6.3.81 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für *t*Bu₂Pr₂PSeI₄ (**58**)

Identification code	iodas		
Empirical formula	C ₁₀ H ₂₃ I ₄ P Se		
Formula weight	760.81		
Temperature	133(2) K		
Wavelength	0.71073 Å		
Crystal system	Monoclinic		
Space group	P2(1)/c		
Unit cell dimensions	a = 1530.98(7) pm	α = 90°	
	b = 1239.99(5) pm	β = 95.238(1)°	
	c = 2090.40(9) pm	γ = 90°	
Volume	3.9518(3) nm ³		
Z	8		
Density (calculated)	2.558 Mg/m ³		
Absorption coefficient	8.213 mm ⁻¹		
F(000)	2752		
Crystal size	0.31 x 0.25 x 0.21 mm ³		
Theta range for data collection	1.34 to 30.51°		
Index ranges	-21<=h<=21, -17<=k<=17, -29<=l<=29		
Reflections collected	82382		
Independent reflections	12063 [R(int) = 0.0338]		
Completeness to theta = 30.00°	100.0 %		
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents		
Max. and min. transmission	0.2774 and 0.1851		
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²		
Data / restraints / parameters	12063 / 0 / 303		
Goodness-of-fit on F ²	1.054		
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0209, wR2 = 0.0371		
R indices (all data)	R1 = 0.0359, wR2 = 0.0415		
Largest diff. peak and hole	1046 and -1030 e.nm ⁻³		

Tabelle 6.3.82 Bindungslängen [pm] und -winkeln [°] für *t*Bu₂Pr₂PSeI₄ (**58**)

I(1)-Se(1)	263.29(3)	I(7)-I(8)	276.94(3)
I(1)-I(2)	312.92(3)	Se(1)-P(1)	221.17(7)
I(2)-I(5)	334.40(3)	Se(1)-I(6)#2	364.27(4)
I(2)-I(8)#1	347.98(3)	Se(2)-P(2)	221.19(7)
I(3)-Se(2)	262.03(3)	Se(2)-I(8)#3	377.07(4)
I(3)-I(4)	314.23(3)	P(1)-C(5)	183.7(3)
I(4)-I(7)	324.60(3)	P(1)-C(8)	183.8(3)
I(4)-I(6)	353.01(3)	P(1)-C(1)	186.7(3)
I(5)-I(6)	275.31(3)	P(2)-C(18)	184.1(3)

P(2)-C(15)	184.1(3)	P(2)-C(11)	186.9(3)
Se(1)-I(1)-I(2)	175.059(10)	P(2)-Se(2)-I(8)#3	165.97(2)
I(1)-I(2)-I(5)	130.549(8)	I(3)-Se(2)-I(8)#3	91.907(9)
I(1)-I(2)-I(8)#1	148.221(8)	C(5)-P(1)-C(8)	105.32(12)
I(5)-I(2)-I(8)#1	80.870(7)	C(5)-P(1)-C(1)	110.40(12)
Se(2)-I(3)-I(4)	173.131(10)	C(8)-P(1)-C(1)	114.18(12)
I(3)-I(4)-I(7)	140.160(8)	C(5)-P(1)-Se(1)	113.11(9)
I(3)-I(4)-I(6)	136.958(8)	C(8)-P(1)-Se(1)	109.56(9)
I(7)-I(4)-I(6)	82.549(7)	C(1)-P(1)-Se(1)	104.47(9)
I(6)-I(5)-I(2)	176.786(8)	C(18)-P(2)-C(15)	105.63(12)
I(5)-I(6)-I(4)	172.518(8)	C(18)-P(2)-C(11)	113.60(12)
I(8)-I(7)-I(4)	176.646(8)	C(15)-P(2)-C(11)	110.52(12)
P(1)-Se(1)-I(1)	102.18(2)	C(18)-P(2)-Se(2)	110.66(9)
P(1)-Se(1)-I(6)#2	165.06(2)	C(15)-P(2)-Se(2)	112.15(9)
I(1)-Se(1)-I(6)#2	91.260(9)	C(11)-P(2)-Se(2)	104.45(9)
P(2)-Se(2)-I(3)	101.60(2)		

6.4 Literaturverzeichnis

- [1] E. Riedel, *Moderne Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin New York, **1999**.
- [2] R. A. Zingaro, R. M. Hedges, *J. Phys. Chem.*, 1961, **65**, 1132-1138.
- [3] R. A. Zingaro, R. E. McGlothlin, E. A. Meyers, *J. Phys. Chem.*, 1962, **66**, 2579-2584.
- [4] R. R. Carlson, D. W. Meek, *Inorg. Chem.*, 1974, **13**, 1741-1747.
- [5] L. Pauling, *Die Natur der Chemischen Bindung*, 3.Auflage, Verlag Chemie, Weinheim **1962**.
- [6] K. Issleib, H. O. Frohlich, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1958, **298**, 164-175.
- [7] G. Wittig, G. Geissler, *Ann.* 1953, **580**, 44-57.
- [8] N. Kuhn, H. Schumann, G. Wolmershäuser, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1985, 1595-1597.
- [9] N. Kuhn, H. Schumann, *J. Organomet. Chem.*, 1987, **153**, C11-C13.
- [10] E. Bannister, F. A. Cotton, *J. Chem. Soc.*, 1960, 1959-1960
- [11] D. W. Meek, P. Nicpon, *J. Am. Chem. Soc.*, 1965, **87**(21), 4851-4952.
- [12] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, **85**, 3533-3539.
- [13] A. M. Brodie, G. A. Rodley, C. J. Wilkins, *J. Chem. Soc., Section A: Inorganic, Physical, Theoretical*, 1969, **19**, 2927-2929.
- [14] a) A. K. Singh, S. Sharma, *Coord. Chem. Rev.*, 2000, **209**, 49-98; b) K. McGregor, G. B. Deacon, R. S. Dickson, G. D. Fallon, R. S. Rowe, B. O. West, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1990, 1293-1294.
- [15] W. Piers, D. J. Parks, L. R. MacGillivray, M. J. Zawarotko, *Organometallics*, 1994, **13**, 4547-4558.
- [16] W. Uhl, U. Schütz, W. Hiller, M. Heckel, *Organometallics*, 1988, **7**, 245-246.
- [17] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91.-100. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin New York, **1985**.
- [18] J. J. Frausto da Silva, R. J. Williams, *The Biological Chemistry of the Elements*, Clarendon Press, Oxford **1991**.
- [19] a) R. J. Puddephatt, *The Chemistry of Gold*, Elsevier, Amsterdam Oxford New York, **1978**;
b) F. H. Allen, S. Bellard, M. D. Brice, B. A. Cartwright, A. Doubleday, H. Higgs, T. Hummelink, P. G. Hummelink, O. Kennard, W. D. Motherwell, J. R. Rodgers, D. G. Watson, *Acta Crystallographica*, Section B, 1979, **B35**(10), 2331-2339.
- [20] S. Ahrland, J. Chatt, N. R. Davies, *Quart. Rev.*, 1958, **12**, 265-276.
- [21] T. R. Hopkins, A. N. Arakelian, A. Rhodes, *U.S. Patent - 3213020*, **1955**.
- [22] D. Porret, *DE. Patent – 926844*, **1955**.
- [23] J. A. Dalziel, A. F. le C. Holding, B. E. Watts, *J. Chem. Soc., Section A: Inorg., Phys., Theor.*, 1967, **3**, 358-361.

- [24] J. A. Tiethof, A. T. Hetey, D. W. Meek, *Inorganic Chemistry*, 1974, **13**(10), 2505-1509.
- [25] J. A. Tiethof, A. T. Hetey, A. T. Nicpon, D. W. Meek, *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters*, 1972, **8**(9), 841-844.
- [26] P. Nicpon, D. W. Meek, *Chem. Commun.*, 1966, **13**, 398-399.
- [27] E. W. Ainscough, H. A. Bergen, A. M. Brodie, K. A. Brown, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.: Inorg. Chem.*, 1976, **17**, 1649-1656.
- [28] K. Brown, R. V. Parish, C. A. McAuliffe, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, **103**(16), 4943-4945.
- [29] M. G. King, G. P. McQuillan, *J. Chem. Soc., Section A, Inorg., Phys., Theor.*, 1967, **6**, 898-901.
- [30] a) M. S. Hussain, *Journal of Crystallographic and Spectroscopic Research*, 1986, **16**(1), 91-99; b) P. G. Jones, C. Thöne, *Chem. Ber.*, 1990, **123**(10), 1975-1978; c) P. G. Jones, C. Thöne, *Inorg. Chem. Acta*, 1991, **181**(2), 291-294.
- [31] A. M. Slawin, M. B. Smith, J. D. Woollins, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.: Inorg. Chem.*, 1998, 1537-1540.
- [32] C. Daniliuc, C. Druckenbrodt, C. Hrib, F. Ruthe, A. Blachette, P. G. Jones, W.-W. du Mont, *Chem. Commun.*, 2007, **20**, 2060.2062.
- [33] M. C. Copsey, A. Panneerselvam, M. Afzaal, T. Chivers, P. O'Brien, *Dalton Trans.*, 2007, 15, 1528-1538.
- [34] A. L. Allred, E. G. Rochow, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1958, **5**, 264-268.
- [35] (a) G. Y. Chao, J. D. McCullough, *Acta Cryst.*, 1961, **14**, 940-945; (b) H. Hope, J. D. McCullough, *Acta Cryst.*, 1962, **15**, 806-807; (c) H. Maddox, J. D. McCullough, *Inorg. Chem.*, 1966, **5**, 522-526.
- [36] (a) T. Bjorvatten, *Acta Chem. Scand.*, 1963, **17**, 2292-2300; (b) T. Dahl, O. Hassel, *Acta Chem. Scand.*, 1965, **19**, 2000-2001; (c) O. Holmesland, C. Roemming, *Acta Chem. Scand.*, 1966, **20**, 2601-2610.
- [37] F. Christiani, F. Demartin, F. A. Devillanova, F. Isaia, V. Lippolis, G. Verani, *Inorg. Chem.*, 1994, **33**, 6315-6324.
- [38] F. Bigoli, A. M. Pellinghelli, P. Deplano, F. A. Devillanova, V. Lippolis, L. M. Mercuri, E. F. Trogu, *Gazz. Chim. Ital.*, 1994, **124**, 445-454.
- [39] M. C. Aragoni, M. Arca, F. Demartin, F. A. Devillanova, A. Garau, F. Isaia, F. Lelj, V. Lippolis, G. Verani, *Chem. Eur. J.*, 2001, **7**, 3122-3133.
- [40] (a) W.-W. du Mont, in: S. Oae(Ed.), *Review On Heteroatom Chemistry*, MYU, Tokyo, 1988, 138; (b) W.-W. du Mont, *Main Group Chem. News, Vol. 2*, 1994, **3**, 18.
- [41] M. Bätcher, *Dissertation*, Universität Oldenburg, **1989**.
- [42] J. Jeske, *Dissertation*, Technische Universität Braunschweig, **1997**.
- [43] S. M. Godfrey, S. L. Jackson, C. A. McAuliffe, R. G. Pritchard, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1997, **23**, 4499-4502.

- [44] S. M. Godfrey, S. L. Jackson, C. A. McAuliffe, R. G. Pritchard, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1998, **24**, 4201-4204.
- [45] E. Seppälä, F. Ruthe, J. Jeske, W.-W. du Mont, P. G. Jones, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1999, **16**, 1471-1472.
- [46] F. Ruthe, *Dissertation*, Technische Universität Braunschweig, **2004**.
- [47] a) W. W. Schweikert, E. A. Meyers, *J. Phys. Chem.*, 1968, **72**, 1561-1565; b) M. Arca, F. A. Devillanova, A. Garau, F. Isaia, V. Lippolis, G. Verani, F. Demartin, *Z. anorg. Allg. Chem.*, 1998, **624**, 745-749
- [48] D.C. Apperley, N. Bricklebank, S.L. Burns, D.E. Hibbs, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1998, **8**, 1289-1292.
- [49] M. Arca, F. Demartin, F. A. Devillanova, A. Garau, V. Lippolis, G. Verani, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1999, **17**, 3069-3073.
- [50] D. J. Williams, K. J. Wynne, *Inorg. Chem.*, 1976, **15**, 1449-1451.
- [51] C. G. Hrib, F. Ruthe, E. Seppälä, M. Bätcher, C. Druckenbrodt, C. Wismach, P. G. Jones, W.-W. du Mont, V. Lippolis, F. Devillanova, M. Bühl, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2006, **1**, 88-100.
- [52] J. Konu, T. Chivers, *Dalt. Trans.*, 2006, **32**, 3941-3946.
- [53] J. Jeske, W.-W. du Mont, P. G. Jones, *Chem. Eur. J.*, 1999, **5**, 385-389.
- [54] M. D. Rudd, S. V. Lindemann, S. Husebye, *Acta Chem. Scand. Ser. A*, 1997, **51**, 689-708.
- [55] W.-W. du Mont, A. Martens-von Salzen, F. Ruthe, E. Seppälä, G. Mugesh, F. Devillanova, V. Lippolis, N. Kuhn, *J. Organomet. Chem.*, 2001, **643**, 14-28.
- [56] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, B. G. Teubner, Stuttgart, 1994; W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, B. G. Teubner, Stuttgart, 2005.
- [57] E. R. Wölfel, *Theorie und Praxis der Röntgenstrukturanalyse*, Vieweg, Braunschweig, 1987.
- [58] P. Luger, *Modern X-Ray Analysis on Single Crystals*, W. de Gruyter, Berlin, 1980.
- [59] M. J. Buerger, *Kristallographie*, W. de Gruyter, Berlin, 1985.
- [60] P. G. Jones, *Skript zur Vorlesung „Röntgenstrukturanalyse“*, Technische Universität Braunschweig, 2005.
- [61] P. G. Jones, *Chem. Brit.*, 1981, **17**, 222.
- [62] G. H. Stout, L. H. Jensen, *X-Ray Structure Determination – A Practical Guide*, J. Wiley & Sons, New York, 2. Aufl., 1989.
- [63] J. P. Glusker, K. N. Trueblood, *Crystal Structure Analysis*, Oxford University Press, Oxford, 2. Aufl., 1985.
- [64] C. J. Jameson, J. Mason, *Multinuclear NMR*, Plenum Press, New York, London, 1987.
- [65] H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 3. Aufl., 1992.

- [66] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 5. Aufl., 1995.
- [67] L. D. Quin, J. G. Verkade, *Phosphorus-31 NMR Spectral Properties in Compound Characterization and Structural Analysis*, VCH Publishers, New York, Weinheim, Cambridge, 1994.
- [68] D. G. Gorenstein, *Phosphorus-31 NMR, Principles and Applications*, Academic Press, Orlando, San Diego, San Francisco, New York, London, Toronto, Montreal, Sydney, Tokyo, Sao Paulo, 1984.
- [69] S. Berger, S. Braun, H.-O. Kalinowski, *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen, Bd. 3: ^{31}P -NMR-Kernrezonanzspektren*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1993.
- [70] L. S. Meriwether, J. R. Leto, *J. Am. Chem. Soc.*, 1961, **91**, 1917-1921.
- [71] F. G. Moers, P. J. Muskens, J. Francot, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1979, **41**(5), 759-760.
- [72] B. K. Yatsimirskii, G. G. Talanova, E. A. Nazarova, M. I. Kabachnik, T. A. Mastryukova, I. M. Aladzheva, I. V. Leont'eva, M. Antipin, T. Y. Struchkov, *Koordinatsionnaya Khimiya*, 1993, 19(6), 469-475.
- [73] S. Gremler, M. Scheer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1993, **619**, 466-470.
- [74] M. C. Gimeno, P. G. Jones, A. Laguna, C. Sarroca, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.: Inorg. Chem.*, 1995, 3563-3564.
- [75] J. Wilton-Ely, A. Schier, H. Schmidbaur, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2001, 3647-3651.
- [76] H. J. Gysling, R. S. Vinal, *U.S. Patent - 365374*, 1975.
- [77] C. Druckenbrodt, *Dissertation*, Technische Universität Braunschweig, 2000.
- [78] E.-M. Zerbe, P. G. Jones, O. Moers, A. Blaschette, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2005, **631**(13-14), 2623-2628.
- [79] E.-M. Zerbe, *Dissertation*, Technische Universität Braunschweig, 2006.
- [80] M. Naeveke, P. G. Jones, A. Blaschette, D. Schomburg, H. K. Cammenga, M. Epple, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1993, **619**(6), 1027-1036.
- [81] A. Blaschette, P. G. Jones, T. Hamann, M. Naeveke, D. Schomburg, H. K. Cammenga, M. Epple, I. Steppuhn, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1993, **619**(5), 912-922.
- [82] E.-M. Zerbe, P. G. Jones, O. Moers, A. Blaschette, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2004, **630**(8-9), 1168-1176.
- [83] A. Wirth, O. Moers, A. Blaschette, P. G. Jones, *Main Group Metal Chemistry*, 1998, **21**, 629-634.
- [84] a) M. P. Pasechnik, I. M. Aladzheva, E. I. Matrosov, A. P. Pisarevskii, Y. T. Struchkov, T. A. Mastryukova, M. I. Kabachnik, *Izvestiya Akademii Nauk, Seriya Khimicheskaya*, 1994, **4**, 708-713; b) M. R. Udupa, B. Krebs, *Inorg. Chim. Acta*, 1973, **7**(2), 271-276.
- [85] S. Wang, J. P. Fackler, T. F. Carlson, *Organometallics*, 1990, **9**(6), 1973-1975.
- [86] F. Bigoli, A. Tiripicchio, M. C. Tiripicchio, *Acta Crystallographica, Section B, Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 1972, **28**(6), 2079-2083.

- [87] D. Fenske, A. Rothenberger, M. S. Fallah, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2004, **630**(6), 943-947.
- [88] P. Nag, A. Chaturvedi, U. N. Tripathi, R. Bohra, G. Srivastava, R. C. Mehrotra, H. Q. Wang, *Transition Metal Chemistry*, 2002, **27**(6), 651-655.
- [89] R. Staples, B. M. Segal, *Acta Crystallographica, Section E*, 2001, **E57**(5), o432-o433.
- [90] M. P. Pasechnik, Z. A. Starikova, A. I. Yanovsky, I. M. Aladzheva, O. V. Bykhovskaya, E. I. Matrosov, T. A. Mastryukova, M. I. Kabachnik, *Russian Chemical Bulletin*, 1997, **46**(4), 813-819.
- [91] P. Karagiannidis, P. Aslanidis, S. Kokkou, C. J. Cheer, *Inorganica Chimica Acta*, 1990, **172**(2), 247-251.
- [92] D.-L. Long, X.-Q. Xin, X.-Y. Huang, B. -S. Kang, *Acta Crystallographica, Section C*, 1996, **C52**(5), 1161-1163.
- [93] Y. Mohammad, H. Mohammad, H. Majid, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2005, **631**(5), 924-927.
- [94] U. Braun, J. Sieler, R. Richter, B. Hettich, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1988, **557**, 134-142.
- [95] W. E. Slinkard, D. W. Meek, *Inorg. Chem.*, 1969, **8**(9), 1811-1816.
- [96] P.G. Eller, P. W. Corfield, *J. Chem. Soc., Section D: Chem. Comm.*, 1971, 105-106.
- [97] J. A. Tiethof, J. K. Stalick, P. W. Corfield, D. W. Meek, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1972, 1141-1142.
- [98] E. Herrmann, R. Richter, N. Chau, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1997, **623**, 403-408.
- [99] K. S. Hagen, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, **104**(20), 5496-5497.
- [100] I. G. Dance, L. J. Fitzpatrick, M. L. Scudder, *J. Chem. Soc., Chem Comm.*, 1983, 546-548.
- [101] J. R. Black, W. Levason, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.: Inorg. Chem.*, 1994, **22**, 3225-3230.
- [102] H. Liu, M. J. Calhorda, M. G. Drew, V. Felix, *Inorg. Chem. Acta*, 2003, **347**, 175-180.
- [103] E. W. Ainscough, H. A. Bergen, A. M. Brodie, K. L. Brown, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1976, **38**, 337-338.
- [104] T. S. Lobana, R. Mahajan, *Transition Met. Chem.*, 1991, **16**, 57-59.
- [105] A. R. Genge, A. M. Gibson, N. K. Guymer, G. Reid, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1996, 4099-4107.
- [106] G. Pilloni, B. Longato, G. Bandoli, *Inorganica Chimica Acta*, 2000, **298**, 251-255.
- [107] M. Afzaal, D. J. Crouch, P. O'Brien, J. Raftery, P. J. Skabara, A. J. White, D. J. Williams, *J. Mater. Chem.*, 2004, **14**, 233-237.
- [108] H. Liu, N. A. Bandeira, M. J. Calhorda, M. G. Drew, V. Felix, J. Novosad, F. F. de Biani, P. Zanello, *Journal of Organometallic Chemistry*, 2004, **689**, 2808-2819.
- [109] W.-W. du Mont, R. Hensel, S. Kubiniok, L. Lange, *The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds*, Vol. 2, Chapter 15, Wiley, Chichester 1987
- [110] T. S. Lobana, R. Mahajan, *Transition Met. Chem.*, 2001, **26**, 440-444.
- [111] T. S. Lobana, G. Hundal, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2002, 2203-2206.

- [112] M. L. Steigerwald, C. R. Sprinkle, *Organometallics*, 1988, **7**, 245-246.
- [113] D. M. Smith, L. C. Roof, M. A. Ansari, J. M. McConnachie, J. C. Bollinger, M. A. Pell, R. J. Salm, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.*, 1996, **35**, 4999-5006.
- [114] T. Chivers, J. Konu, J. S. Ritch, M. C. Copsey, D. J. Eisler, H. M. Tuononen, *J. Organomet. Chem.*, 2007, **692**(13), 2658-2668.
- [115] M. C. Copsey, A. Arunkumar, N. Afzaal, T. Chivers, P. O'Brien, *Inorganic Chemistry*, 2007, **46**(14), 5596-5607.
- [116] B.-K. Teo, J. C. Calabrese, *Inorg. Chem.*, 1976, **15**, 2474-2486.
- [117] M. R. Churchill, B. G. DeBoer, *Inorg. Chem.*, 1975, **14**, 2502-2507.
- [118] D. M. Smith, L.C. Roof, M. A. Ansari, J. M. McConnachie, J. C. Bollinger, M. A. Pell, R. J. Salm, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.*, 1996, **35**, 4999-5006.
- [119] W.-W. du Mont, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1980, **19**, 554-555.
- [120] M. J. Pilkington, A. M. Slawin, J. D. Williams, J. D. Woollins, *Main Group Chemistry*, 1995, **1**(1), 145-151.
- [121] P. G. Jones, C. Kienitz, C. Thoene, *Zeitschrift für Kristallographie*, 1994, **209**(1), 82-83.
- [122] A. R. Cowley, J. R. Dilworth, A. K. Nairn, A. J. Robbie, *Dalton Trans.*, 2005, 680-693.
- [123] Cambridge Crystallographic Data Center, *Cambridge Structural Database, Version 5.24*, Cambridge, 2002.
- [124] [a] P. G. Jones, *Acta Cryst.*, 1992, **30**, 1314; [b] [136]: *Reference Code KOYTAT*.
- [125] G. Helgesson, S. Jagner, *Inorg. Chem.*, 1991, **30**, 2574-2577; [b] [136]: *Reference Code JIRYOY*.
- [126] G. A. Bowmaker, A. Camus, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1990, **3**, 727-731.
- [127] E. K. Seppälä, *Diplom Arbeit*, Technische Universität Braunschweig, 1999.
- [128] [a] S. Gotsis, L. M. Engelhardt, P. C. Healy, J. D. Kildea, A. H. White, *Aus. J. Chem.*, 1989, **42**, 923-931; [b] *Cambridge Structural Database-Reference Code VEFRIH, VEFRON, VEFRUT*.
- [129] M. R. Churchill, K. L. Kalra, *Inorg. Chem.*, 1974, **13**, 1065-1071.
- [130] J. C. Dyason, P. C. Healy, L. M. Engelhardt, C. Pakawachai, V. A. Patrick, C. L. Raston, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1985, **4**, 831-838.
- [131] M. R. Churchill, K. L. Kalra, *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, **95**, 5772-5775.
- [132] M. R. Churchill, K. L. Kalra, *Inorg. Chem.*, 1974, **13**, 1427-1434.
- [133] P.C. Healy, C. Pakawachai, C. L. Raston, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1983, **9**, 1905-1916.
- [134] G. A. Bowmaker, R. D. Hart, B. E. Jones, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1995, **18**, 3063-3070.
- [135] R. G. Goel, A. L. Beauchamp, *Inorg. Chem.*, 1983, **22**, 395-400.
- [136] W.-W. du Mont, H. J. Kroth, *Z. Naturforsch.*, 1981, **36b**, 332-334.

- [137] W.-W. du Mont, *Angew. Chem.*, 1980, **92**, 561-562.
- [138] P. Lönnecke, M. Meisel, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, 1997, **124-125**, 505-508.
- [139] E. Lindner, E. Bosch, R. Fawzi, M. Steimann, H. A. Mayer, K. Gierling, *Chem. Ber.*, 1996, **129**, 945-951.
- [140] H. G. O. Becker et al., *Organikum*, Deutsche Verlag der Wissenschaften, Berlin, 15. Aufl., 1984.
- [141] J. C. Jr. Bailar, H. J. Emel'eus, R. Nyholm, A. F. Trotman-Dickinson, *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Pergamon: Oxford, 1973, Ch. 28.
- [142] M. Fild, O. Stelzer, R. Schmutzler, *Inorg. Synth.*, 1973, **14**, 4-9.
- [143] M. M. Kabachnik, Z. S. Nivikova, E. V. Snyatkova, I. F. Lutsenko, *Zh. Obshch. Khim.*, 1976, **46**, 433.
- [144] [a] A. H. Cowley, J. L. Mills, *J. Am. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 2915; [b] W. C. Davies, W. J. Jones, *J. Chem. Soc.*, 1929, **33**, 1043.
- [145] H. Schumann, L. Roesch, *J. Organomet. Chem.*, 1973, **55**(2), 257-260.
- [146] F. Osterloh, B. M. Segal, C. Achim, R. H. Holm, *Inorg. Chem.*, 2000, **39**, 980-989.
- [147] N. Kuhn, G. Henkel, H. Schumann, R. Fröhlich, *Z. Naturforsch.*, 1990, 45b, 1010-1018.

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name	Constantin Gabriel Daniliuc
Familienstand	ledig
Geburtsort	Campulung-Moldovenesc
Geburtsdatum	09.05.1980
Staatsangehörigkeit	rumänisch

Schulausbildung

1986-1994	Grundschule Moldova-Sulita, Rumänien
1994-1998	Gymnasium Siret, Rumänien
Juni 1998	Abitur

Studium

Oktober 1998-Juni 2002	Studium der Chemie an der Universität „A.I.Cuza“, Iasi, Rumänien
Juni 2002	Diplomprüfung
Oktober 2002-September 2004	Masterstudium an der Universität „A.I. Cuza“, Iasi, Rumänien
Oktober 2002-August 2003	Studienaufenthalt am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der TU Braunschweig
September 2004	Masterprüfung
Oktober 2003	Beginn der Dissertation im Arbeitskreis Prof. Dr. du Mont am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der TU Braunschweig

Berufliche Tätigkeit

Oktober 2003-	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der TU Braunschweig
---------------	--